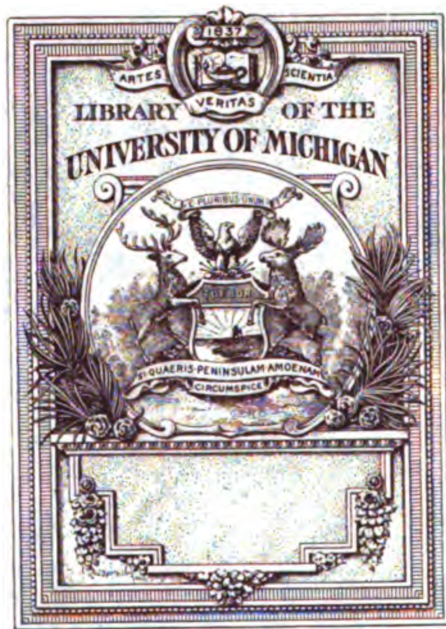
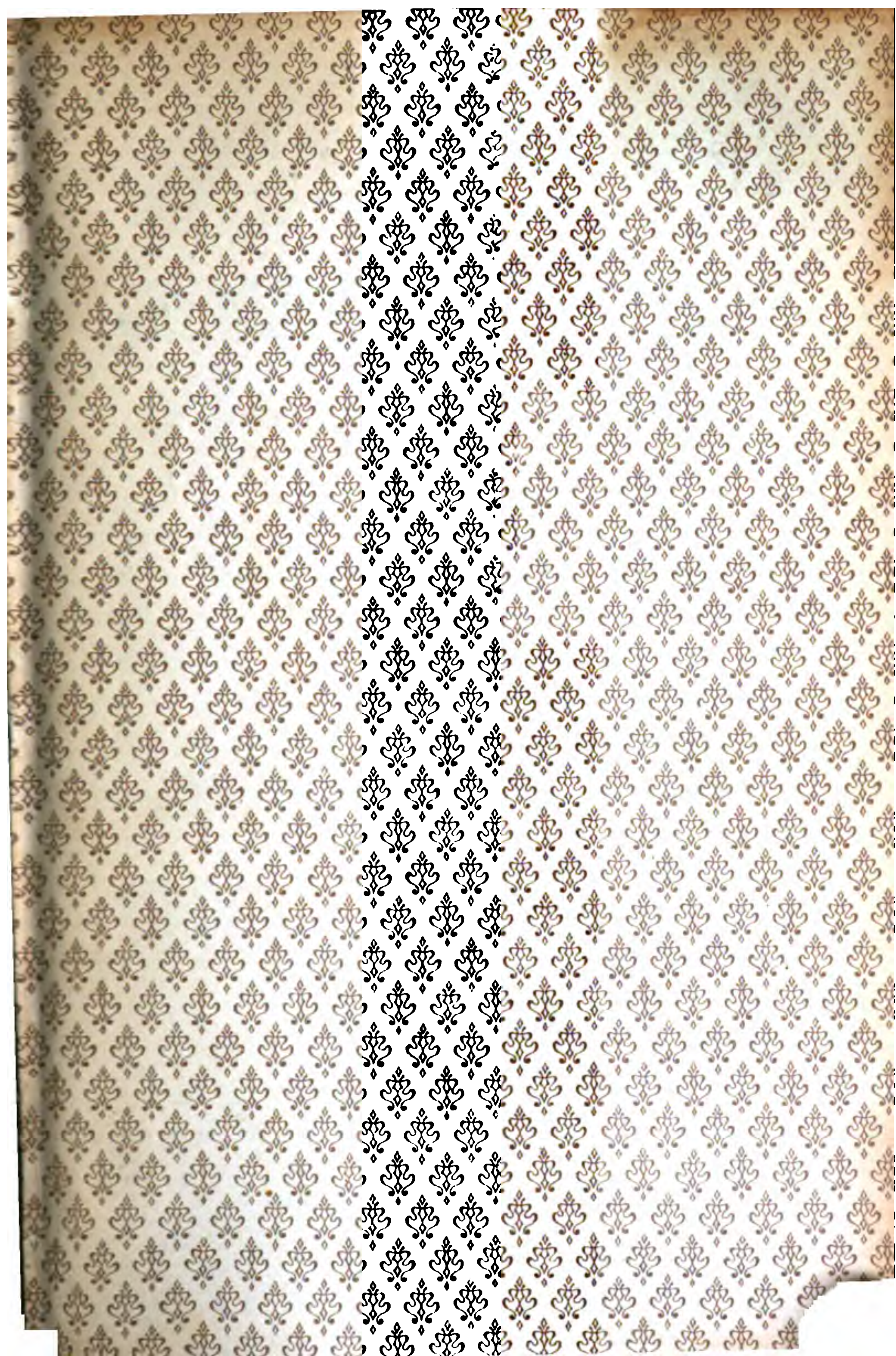

1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



JAHRES-BERICHT

ÜBER DIE LEISTUNGEN

DER

CHEMISCHEN TECHNOLOGIE

mit besonderer Berücksichtigung der

Elektrochemie und Gewerbestatistik

für das Jahr

1907.

LIII. Jahrgang oder Neue Folge XXXVIII. Jahrgang.

Bearbeitet von

Dr. Ferdinand Fischer

Professor an der Universität in Göttingen.

(Jahrgang I bis XXV von R. v. Wagner.)

---

2. Abteilung: Organischer Teil.

Mit 41 Abbildungen.



Otto Wigand

Verlagsbuchhandlung und Buchdruckerei m. b. H.

Leipzig 1908.

Inhalt.

I. Gruppe.

Chemische Fabrikindustrie.

(Seite 5 bis 211.)

(* bedeutet mit Abbildungen.)

Alkoholpräparate und organische Säuren 5; Orlja vacer chemische Fabrik: Verfahren zur Verkohlung von Holzspänen, Holzsägemehl u. dgl. 5; E. Juon: Holzdestillation 5; F. H. Meyer: Verfahren zur Ausscheidung der Teerdämpfe aus Schwelgasen *6; G. Doby: Handelsformaldehyduntersuchung 7; H. Ditz: Formaldehydreaktionen; E. de Haën: Ätherexplosionen 7; M. Goldschmidt: Formaldehydherstellung 8; Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp.: Entwickelung von gasförmigem Formaldehyd; Badische Anilin- & Sodafabrik: Darstellung beständiger Verbindungen aus Aldehyden und Hydrosulfiten 8; Dieselbe: Darstellung stickstoffhaltiger Derivate der Formaldehydsulfoxylsäure 9; Dieselbe: Verfahren zur Darstellung von Aldehyden 10; Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning: Verfahren zur Darstellung von Formaldehydsulfoxylaten 11; Nitritfabrik-Aktienges.: Herstellung konzentrierter Ameisensäure; H. Frings jun.: Selbsttätige Aufgußvorrichtung für Essigbildner 11; H. Dechert: Herstellung von Essig nach dem Orleansverfahren 12; O. Stillich: Verfahren zur Darstellung der Sulfoessigsäure; P. Hoering und F. Baum: Verfahren zur Darstellung von Dialkylbromacetamiden 12; Kalle & Cp.: Verfahren zur Darstellung von Thioglykolsäure 13; A. Naumann, L. Moeser und E. Lindenbaum: Verfahren zur Darstellung von Oxalsäure 14; Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp.: Verfahren zur Darstellung von Methylencitronensäure 14; A. Béhal und M. Sommelet: Verfahren zur Darstellung von Alkoxyglykolen 15; Chemische Fabrik von Heyden, A.-G.: Herstellung von Antimonlactatdoppelsalzen 15; C. F. Boehringer & Söhne: Verfahren zur Darstellung von gesättigten Fettsäuren 16; A. G. Goldsobel: Verfahren zur Darstellung von Diketostearinsäure 17; H. Endemann: Darstellung eines Gemisches von harzsäureartigen Säuren neben Malonsäure 17.

Cyanverbindungen 17; O. Schmidt: Verfahren zur Darstellung von Alkalicyaniden 17; Th. Bellowitsch: Verfahren zur Gewinnung von Eisencyanverbindungen aus Gasreinigungsmassen o. dgl. 17; C. Petri: Desgl. 18; Chemische Fabrik „Schlempe“: Verfahren zur Herstellung von Cyanverbindungen aus Schlempe; Dieselbe: Überführung von ätzalkalifreien Alkalicyaniden in transportfähige und lagerbeständige Form 18; J. Tcherniac: Verfahren zur Ausscheidung von Cyanalkalien aus ihren Lösungen 19; W. Siepermann: Verfahren zur Vermeidung der Zersetzung wässeriger Lösungen der cyansauren Alkalien beim Erwärmen 19.

I*

Aromatische Verbindungen 19; Deutsche Continental-Gasges.: Verfahren zur Abscheidung von Ammoniakwasser *19; Th. Silbermann: Vorrichtung zur selbständigen Kontrolle der fraktionierten Destillation 21; Knoll & Cp.: Verfahren zur Verflüssigung bez. Flüssighaltung von Steinkohlenteerdestillaten 21; M. Wendriner: Verfahren zur Pechherstellung aus Teer 21; H. Nördlinger: Desgl. 22; A. Reissert: Darstellung von Nitrobenzaldehyd 22; O. Dieffenbach: Verfahren zur Herstellung von Nitrosobenzol 23; F. Darmstädter: Verfahren zur Darstellung von Hydrazobenzol 23; Derselbe: Verfahren zur Darstellung von Hydrazokörpern durch elektrolytische Reduktion der entsprechenden Nitro- bez. Azoxykörper 24; Chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer: Verfahren zur Darstellung der freien aromatischen Hydroxylverbindungen 25; Dieselbe: Verfahren zur Extraktion aromatischer Aminoverbindungen *25; E. Merck: Verfahren zur Darstellung von Aminobenzoesäurealkaminestern 26; Aktienges. für Anilinfabrikation: Verfahren zur Darstellung von Tertiärbutylxylol und Tertiärbutyltoluol 27; Dieselbe: Verfahren zur Darstellung von Leukokörpern der Indophenolreihe 28; Dieselbe: Desgl. 28; Aktienges. für Anilinfabrikation: Verfahren zur Darstellung von Tetraalkyldiaminodiphenylmethanmonosulfosäuren 29; Dieselbe: Verfahren zur Darstellung einer Aminophenyloxynaphthimidazoldisulfosäure 29; Dieselbe: Verfahren zur Darstellung von substituierten Derivaten der Oxynaphthimidazolsulfosäure 30; Dieselbe: Herstellung von Aminooxyderivaten des Phenylnaphthimidazols 32; C. Claessen: Verfahren zur Herstellung von Tetranitromethan 34; Badische Anilin- & Sodafabrik: Verfahren zur Darstellung von Alkylacylverbindungen 35; Dieselbe: Desgl. 35; Dieselbe: Verfahren zur Darstellung von Dianthrachinonyl und dessen Derivaten 36; Dieselbe: Verfahren zur Darstellung von Indoxyl, dessen Homologen, Analogen und Derivaten 37; Dieselbe: Verfahren zur Darstellung von Salzen der Diazonaphtholsulfosäuren 38; Dieselbe: Darstellung von Benzanthronderivaten der Naphthanthronchinonreihe 39; Dieselbe: Herstellung von Säurenitrilen 40; Dieselbe: Herstellung von Oxybenzanthronen 41; L. Casella & Cp.: Verfahren zur Darstellung der Aminonaphtholsulfosäure 42; Dieselben: Darstellung von Thiosalicylsäure 43; Dieselben: Darstellungsverfahren von Aminodiacetyldiaminophenol 43; Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp.: Darstellung von Monoacetyltriamidobasen der Benzolreihe 44; Dieselben: Ersatz der Sulfogruppen in der Anthrachinondisulfosäure 45; Dieselben: Verfahren zur Darstellung von Coeroxonium- und Coerthioniumverbindungen 45; Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning: Verfahren zur Darstellung eines Kondensationsproduktes aus Antrachryson und Formaldehyd 47; Dieselben: Darstellung von Tetraalkyldiaminodibenzyltetraoxyanthrachinonen 47; Dieselben: Verfahren zur Darstellung stickstoffhaltiger Derivate der Anthrachinonreihe 48; Dieselben: Verfahren zur Darstellung von Mercaptanderivaten hydroxylierter Phenazine 49; Dieselben: Verfahren zur Darstellung stickstoffhaltiger Derivate der Anthrachinonreihe 52; Dieselben: Darstellungsverfahren der Nitroaminophenolsulfosäure 53; Dieselben: Verfahren zur Darstellung stark basischer Chinolinderivate der Anthracenreihe 53; Dieselben: Darstellung von Phenyldimethyldimethylaminopyrazolon 54; Dieselben: Verfahren zur Darstellung von Nitrochrysazindimethyläther 55; Kalle & Cp.: Überführung von Diazooxynaphthalinsulfosäuren in höher sulfierte Produkte 55; Dieselben: Verfahren zur Darstellung von Diazooxydnaphthalinsulfosäuren 56; Dieselben: Darstellung von Phenylthioglykolcarbonsäure 56; Dieselben: Darstellung von Diazonaphtholdi- und trisulfosäuren 57; Dieselben: Verfahren zur Darstellung von Thionaphthenderivaten 57; Dieselben: Verfahren zur Darstellung einer beim Erhitzen in Isatin übergehenden Verbindung 59; Dieselben: Darstellung von Isatin 59: Dieselben: Verfahren

zur Darstellung von Oxythionaphthen 60; Dieselben: Verfahren zur Darstellung von Anthroxansäure 60; Dieselben: Verfahren zur Darstellung der Oxythionaphthencarbonsäure 61; W. Lang: Verfahren zur Darstellung von Aldehyden und Chinonen 61; Valentiner & Schwarz: Verfahren zur Darstellung aromatischer Fluorverbindungen 62; F. Ullmann: Verfahren zur Herstellung von Aminodiphenylamin und Derivaten 63; G. Imbert und Konsortium für elektrochemische Industrie: Verfahren zur Darstellung von Acetylentriphenyltriamin 63; E. Erdmann: Darstellung einer Aminodiphenylaminmonosulfosäure 64; Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter Meer: Verfahren zur Darstellung von indophenolartigen Kondensationsprodukten aus Chinochlorimiden 64; F. Sachs: Verfahren zur Darstellung von Aminonaphtholen 65; R. Bauer: Verfahren zur Darstellung von Isatin 66; Wedekind & Cp.: Verfahren zur Darstellung von Trichloranthraflavinsäure 66; J. Goldberg: Darstellung des Nitrodiphenylamins 66; Derselbe: Verfahren zur Herstellung von Diphenylamin 67; The Clayton Aniline Co.: Verfahren zur Darstellung von Aminooxynaphthacenchinon 67; F. B. Ahrens: Octane aus Steinkohlenölen 67; F. Fichter und W. Bernoulli: Elektrolytische Reduktion des Toluolsulfochlorids 68; Wedekind & Cp.: Verfahren zur Darstellung einer Dichloranthraflavinsäure 68; C. Rudolph: Herstellung von Salicylsäure 68; E. Molinari: Untersuchungen; H. T. Bucherer: Bestimmung von Amido- und Hydroxylverbindungen 68.

Neue patentierte Arzneimittel 68; W. Spalteholz: Verfahren zur Herstellung wässeriger Emulsionen von schweren Steinkohlenteerölen u. s. w. 68; A. Friedländer: Verfahren, um Phenol oder dessen Substitutionsprodukte in Wasser löslich zu machen 68; Aktienges. für Anilinfabrikation: Darstellung von Salzen aus Naphtholmonosulfosäuren und Aminobenzoesäureäthylester 69; Dieselbe: Verfahren zur Darstellung von Borsäuresalzen des Hexamethylentetramins 69; Dieselbe: Darstellung des Urethans der Aminoäthoxybenzoesäure 70; Chemische Fabrik von Heyden, A.-G.: Verfahren zur Zerlegung von Gemischen der Guajacolsulfosäuren 71; Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering): Darstellung von Benzoylalkylaminomethylpentanolen 71; Dieselbe: Verfahren zur Darstellung von Dialkylmalonaminsäureestern 72; Dieselbe: Verfahren zur Darstellung eines Kondensationsproduktes aus Formaldehyd und Holzteer 73; Dieselbe: Darstellung eines trockenen, fast geruchlosen Produktes aus Holzteer 73; Dieselbe: Darstellung von Dialkylbarbitursäuren 74; Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp.: Desgl. 74 und 75; Dieselben: Herstellung von Methylencitrylsalicylsäure 76; Dieselben: Verfahren zur Darstellung von Benzoylaminoacetobrenzcatechinäthern 77; Dieselben: Verfahren zur Darstellung von Aminoacetobrenzcatechin 78; Dieselben: Verfahren zur Darstellung von Alkyläthern der aromatischen Reihe 79; Dieselben: Verfahren zur Herstellung von Alkyloxyacetylverbindungen von Alkoholen der hydroaromatischen Reihe 80; Dieselben: Verfahren zur Darstellung von geruchlosen, geschmacklosen und haltbaren Jodpräparaten 81; Dieselben: Verfahren zur Darstellung von Monojodbehensäure 82; Dieselben: Verfahren zur Darstellung von Methylencitronensäuredihalogeniden 83; Dieselben: Verfahren zur Darstellung von hochmolekularen Monojodfettsäuren 83; Dieselben: Verfahren zur Darstellung von Monobromfettsäuren 84; Dieselben: Verfahren zur Darstellung von Alkylestern der hochmolekularen Monojodfettsäuren 85; Dieselben: Verfahren zur Darstellung von leicht löslichen Silberverbindungen der Nucleinsäuren 85; Dieselben: Verfahren zur Darstellung leicht löslicher und beständiger Doppelverbindungen des Thioharnstoffes mit Silbersalzen 86; C. F. Boehringer & Söhne: Verfahren zur Darstellung von Trioxypyrimidin 86; Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning: Aminobenzoesäurealkaminester 87; Dieselben: Desgl. 88; Dieselben:

Darstellung von Benzoesäurealkaminester 89; Dieselben: Darstellung von Benzoylalkylaminoalkoholen 89; Dieselben: Verfahren zur Darstellung von Alkaminestern der Salicylsäure 90; Dieselben: Darstellung von Aminozimtsäurealkaminestern 91; Dieselben: Verfahren zur Darstellung von Antipyryldimethylamin 93; Dieselben: Verfahren zur Darstellung von aromatischen Äthanolaminen 94; J. D. Riedel, A.-G.: Verfahren zur Darstellung von Aminoalkylestern 95; Dieselbe: Darstellung von Aminoalkoholen 96; Fritzsche & Cp.: Verfahren zur Darstellung neutraler Salze des Oxychinolins 97; Dieselben: Darstellung einer Oxychinolinsulfosäure 98; E. Merck: Verfahren zur Darstellung von Aminoäthern primärer Alkohole 98; Derselbe: Darstellung von Pyrimidinderivaten 99; Derselbe: Darstellung von Dialkylthiodioxypyrimidinen 100; Derselbe: Verfahren zur Darstellung von Pyrimidinderivaten 100; Derselbe: Darstellung von Alkyliminopyrimidinen 101; Derselbe: Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren 102; Derselbe: Verfahren zur Darstellung von Carbonsäurehalogenalkylestern 102; P. Höring: Verfahren zur Darstellung von Methyl- und Dimethylaminodioxypyrimidin 103; W. Traube: Darstellung von Verbindungen, die ihrer Zusammensetzung nach Carboxalkyldialkylbarbitursäuren entsprechen 103; G. Nardelli und V. Paolini: Verfahren zur Darstellung eines jodhaltigen Präparates 104; E. Scheitlin: Darstellung von Phenyldimethylsulfaminopyrazolon 104; Baseler chemische Fabrik: Darstellung von Carbaminsäureestern der Pyrogalloldialkyläther 105; Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Cp.: Verfahren zur Herstellung von Borsäureborneolester 105; K. A. Lingner: Verfahren zur Darstellung von Dimethyldimethylenäther 105; F. Knoop und A. Windaus: Verfahren zur Darstellung von Methylimidazol 106; C. Sorger: Verfahren zur Darstellung von Salicylsäureglycerinester 106; M. Lange und C. Sorger: Darstellung eines Kondensationsproduktes aus Salicylsäure und den Glycerindichlorhydrinen 107; M. Freund: Verfahren zur Darstellung von Derivaten des Thebains 107; Knoll & Cp.: Darstellung von Kotarninphthalat 108; Dieselben: Darstellung von Sulfosäuren acetylierter Morphine 108; Dieselben: Verfahren zur Darstellung einer Narkotinsulfosäure 108; Dieselben: Darstellung von Acetyl-Narkotin 109; Dieselben: Darstellung von Narcein- und Homonarceinderivaten 109; Knoll & Cp.: Verfahren zur Darstellung von Aponarcein 110; Dieselben: Verfahren zur Darstellung von Bromisovalerianylharnstoff 110; Dieselben: Darstellung einer Arsen, Eisen und Phosphor enthaltenden Verbindung aus Casein 114; Kuratorium der Speyerschen Studienstiftung: Verfahren zur Herstellung von Säureabkömmlingen der Aminophenylarsinsäure 112; M. K. Hoffmann: Verfahren zur Darstellung von Quecksilber in kolloidaler Form enthaltenden Präparaten 112; A. Busch: Herstellung eines im Magensaft schwer löslichen Jodquecksilber-Eiweißpräparates 112; A. Klein: Darstellung eines Jod und Quecksilber enthaltenden Cantharidinsäurederivates 113; E. Wörner: Verfahren zur Herstellung von Wismutsalzen der Cholsäure; Kalle & Cp.: Herstellung von Metalloxyden in kolloidaler Form 113; Dieselben: Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen, arsensaures Eisen in kolloidaler Form enthaltenden Präparaten 114; A. Reissert: Verfahren zur Darstellung einer Quecksilberverbindung aus Nitrotoluol 114; M. K. Hoffmann: Darstellung von Quecksilberoxydul in kolloidaler Form enthaltenden Lösungen 115; A. Busch: Verfahren zur Herstellung von haltbaren wässerigen Quecksilbersalzlösungen 115; Derselbe: Formaldehyd-Jodwismut-Eiweißverbindungen 116; H. Kuzel: Verfahren zur Peptisation der koagulierten Kolloide der Elemente Chrom, Molybdän u. s. w. 116; Schramm & Cp.: Verfahren zur Herstellung eines Phosphoreisenpräparates; R. Lauch und A. Voswinkel: Darstellung von Kondensationsprodukten bromierter Gerbstoffe mit Harnstoff und Formaldehyd 116; H. Hildebrandt: Darstellung

von Kondensationsprodukten aus Formaldehyd, Tannin und aromatischen Monohydroxylverbindungen 117; P. Rosenberg: Verfahren zur Herstellung einer Verbindung aus Formaldehyd und Milchzucker; R. A. Lingner: Verfahren zur Herstellung fester Kondensationsprodukte aus Copaiva-Balsam 117; F. Wörner: Herstellung von Verbindungen der Gallensäuren mit Eiweißkörpern 118; M. Siegfried: Verfahren zur Abscheidung von Glykokoll, Albumosen oder Peptonen aus Lösungen; F. Ulzer und J. Batik: Herstellung von Phosphorsäureestern aus den Diglyceriden von Fettsäuren; F. Ulzer, J. Batik und R. Sommer: Herstellung von Diacylaten aus Glycerin 118; F. G. Sauer: Verfahren zum Haltbarmachen von aus tierischen Organen frisch bereitetem Lecithin 119; F. Friedmann: Herstellung eines gegen Tuberkulose von Warmblütern wirksamen Serums 119; Chemische Fabrik Rhenania: Verfahren zur Herstellung gegen die Magenverdauung widerstandsfähiger Organpräparate u. dgl. 119; E. Hoennicke: Verfahren zur Gewinnung des Inhalts der Bläschen von Schilddrüsen und Kröpfen 119.

Ätherische Öle und Riechstoffe 119; C. Kaas: Kienölreinigung 119; A. Hesse: Verfahren zur Entfernung der schlechtriechenden Bestandteile aus Kienölen 120; Derselbe: Verfahren zur Darstellung einer Magnesiumverbindung von Pinenchlorhydrat 120; Derselbe: Verfahren zur Darstellung von Borneol durch Oxydation von Pinenhaloidhydrat-Magnesiumverbindungen 121; J. D. Riedel, A.-G.: Verfahren zur Darstellung der neutralen Camphersäurealkylester 121; Baseler chemische Fabrik: Verfahren zur Darstellung von Camphen aus Pinenchlorhydrat 122; Chemische Fabrik Uerdingen Lienau & Cp. und W. Naschhold: Darstellung von Pinenhydrochlorid; Chemische Fabrik von Heyden, A.-G.: Darstellung von Fettsäureisobromylestern aus Pinenhydrochlorid oder -bromid 122; Badische Anilin- & Sodafabrik: Verfahren zur Darstellung von Camphen aus Pinenchlorhydrat 124; Boehringer & Söhne: Verfahren zur Darstellung von Campher 124; Chemische Fabrik von Heyden, A.-G.: Verfahren zur Darstellung von Santalolestern 125; Knoll & Cp.: Verfahren zur Darstellung von neutralen Säureestern aus Santelöl 125; J. D. Riedel, A.-G.: Verfahren zur Herstellung eines festen, geschmackfreien Produktes aus Santelöl oder Santalol 126; Dieselbe: Verfahren zur Darstellung der Eugenolester 126; F. Fritzsche & Cp.: Verfahren zur Darstellung von Isoeugenol aus Eugenolkali 126; H. Pauly: Verfahren zur Darstellung des cyclischen Kohlensäureesters vom Protocatechualdehyd 127; E. Ch. Spurge: Herstellung von Aldehyden aus aromatischen Verbindungen 127; Haarmann & Reimer: Verfahren zur Darstellung von Riechstoffen aus Pseudojonon 128; Schimmel & Cp.: Verfahren zur Darstellung künstlicher Wohlgerüche 128; A. Roesler: Verfahren zur Darstellung von Vanillin aus Guajacol 129; Haarmann & Reimer: Verfahren zur Darstellung von Cumarincarbonsäure 129; O. Aschan: Untersuchung des Vorlaufs des finnländischen Kienöles 130; J. E. Teeple: Gewinnung von Terpentinöl aus Abfallholz 131; C. Grimaldi: Die Farbenreaktionen der Harzessenz; O. Wallach: Terpinen, Sabinen und Terpineol; F. W. Semmler: Fencholensäure, Terpinen und Terpene, Sandelholzöl und Umbellulon; Derselbe und K. Bartelt: Myrtenöl und Teresantalsäure; Semmler und A. Hofmann: Cedernholzöl; J. Rodié: Wachholderöle; O. Thiele: Die Gewinnung von ätherischen Rohölen auf Samoa; Birkenstock: Der Einfluß der Destillationszeit auf die Zusammensetzung ätherischer Öle 131.

Farbstoffe 131; 1. Indigo. L. Lilienfeld: Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und dessen Homologen 131; Deutsche Gold- und Silber-Scheide-Anstalt: Verfahren zur Darstellung von Indoxylderivaten 132; Orchardson, Wood, W. P. Bloxam, Bergtheil und R. V. Briggs: Die Indigountersuchung; Der Indigohandel von Britisch-Indien 132. — 2. Schwefel-

farbstoffe 133; Aktienges. für Anilinfabrikation: Darstellung von Schwefelfarbstoffen 133; Dieselbe: Darstellung blauer Schwefelfarbstoffe 133; Dieselbe: Verfahren zur Darstellung gelber Wollfarbstoffe 134; Badische Anilin- & Sodafabrik: Verfahren zur Darstellung schwefelhaltiger Farbstoffe 135; Dieselbe: Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen 135; Dieselbe: Verfahren zur Darstellung eines blauen Küpenfarbstoffes 136; Dieselbe: Verfahren zur Darstellung von schwefelhaltigen Küpenfarbstoffen 137; L. Casella & Cp.: Darstellung gelber Sulfinfarbstoffe 137; Dieselben: Darstellung eines violetten Schwefelfarbstoffes 138; Chemische Fabrik Griesheim-Elektron: Verfahren zur Darstellung von grünen Schwefelfarbstoffen 139; Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning: Verfahren zur Herstellung klarer bordeauxroter Schwefelfarbstoffe 140; Dieselben: Verfahren zur Herstellung bordeauxroter bis violetter Schwefelfarbstoffe 140; Kalle & Cp.: Verfahren zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen 142; Gesellschaft für chemische Industrie: Verfahren zur Darstellung gelber Sulfinfarbstoffe der Chinophthalonreihe 142; R. Gnehm: Thiazine 143; F. Fichter: Sulfinazofarbstoffe; C. Schwalbe: Schwefelfarbstoffe; R. Möhlau: Schwefelfarbstoffe aus Diphenylaminderivaten 143. — 3. Farbstoffe der Benzolgruppe 143; Aktienges. für Anilinfabrikation: Verfahren zur Darstellung grüner Säurefarbstoffe der Triphenylmethanreihe 143; Dieselbe: Verfahren zur Darstellung von Wolle blaufärbenden Sulfosäuren der Safraninreihe 144; Dieselbe: Verfahren zur Darstellung von blauen Wollfarbstoffen der Safraninreihe 146; Dieselbe: Verfahren zur Herstellung von violetten und blauen Wollfarbstoffen der Safraninreihe 147; Badische Anilin- & Sodafabrik: Verfahren zur Darstellung von grünen Farbstoffen der Triphenylmethanreihe 149; L. Casella & Cp.: Verfahren zur Darstellung blauer Wollfarbstoffe 151; Dieselben: Desgl. 152; Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning: Darstellung blauer Farbstoffe der Chinolingruppe 153; Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Cp.: Verfahren zur Darstellung einer Leukoverbindung aus Gallocyanin 153; Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning: Verfahren zur Herstellung von Safraninonen der Fettreihe 154; F. Kehrmann: Darstellung von Farbstoffen der Safraninreihe 155; Ges. für chemische Industrie: Verfahren zur Darstellung eines roten Küpenfarbstoffs 156; Dieselben: Desgl. 158; Farbwerke vorm. Durand, Huguenin & Cp.: Neuerung im Verfahren zur Darstellung von blauen und grünlichblauen Farbstoffen 159; F. Reitzenstein und W. Schwerdt: Beziehungen zwischen Konstitution, Farbe und Absorptionsspektrum bei Triphenylmethanfarbstoffen 160; F. Hecht: Die Chinonbildung; E. Votecek und J. Jelinek: Malachitgrün; R. Willstätter und C. W. Moore: Anilinschwarz. — 4. Naphthalin- und Anthracenfarbstoffe 160; Akt.-Ges. für Anilinfabrikation: Verfahren zur Darstellung von Arylsulfosäureestern der Aminonaphtholsulfosäuren 160; Badische Anilin- & Sodafabrik: Verfahren zur direkten Überführung von Anthrachinon in Alizarin 161; Dieselbe: Darstellung von Azinderivaten der Anthrachinonreihe 162; Dieselbe: Farbstoffe der Anthracenreihe 163; Dieselbe: Desgl. 164 u. 165; Dieselbe: Verfahren zur Darstellung eines braunen Farbstoffes aus Dinitronaphthalin 165; Dieselbe: Verfahren zur Darstellung von roten Küpenfarbstoffen 166; Dieselbe: Darstellung gelber Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe 166; Dieselbe: Darstellung eines orangeroten Küpenfarbstoffes 167; Dieselbe: Darstellung löslicher Farbstoffe der Anthracenreihe 167; Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp.: Grüner Säurefarbstoff der Anthracenreihe 168; Dieselben: Darstellung von Arylaminonaphtholsulfosäuren 168; Dieselben: Stickstoffhaltige Anthrachinonderivate 169; Dieselben: Anthracenderivate 169; Dieselben: Darstellung stickstoffhaltiger Anthrachinonderivate 170; Dieselben: Darstellung von Diaminoanthrarufin- bez. Diaminochrysazinmonosulfosäuren 171; Dieselben: Darstellung

blauer bis grüner Farbstoffe der Anthracenreihe 172; Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning: Darstellung von Leukooxyanthrachinonen 173; Dieselben: Verfahren zur Darstellung von alkylierten Diaminoanthrarufinen; Dieselben: Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe 173; Dieselben: Darstellung von wasserlöslichen Farbstoffen der Anthracenreihe 175; Dieselben: Desgl. 176; Kalle & Cp.: Verfahren zur Darstellung eines roten Farbstoffes 177; Dieselben: Desgl. 178; Wedekind & Cp.: Verfahren zur Darstellung von Chloralizarin und von Monochlorflavopurpurin 178; R. Scholl: Darstellung von Anthracenderivaten aus Dianthrachinonyl; R. Nietzki und V. Becker: Oxazinfarbstoffe 179. — 5. Azofarbstoffe 179; Akt.-Ges. für Anilinfabrikation: Verfahren zur Darstellung eines orangefarbenen Monoazofarbstoffes 179; Dieselbe: Darstellung nachchromierbarer Monoazofarbstoffe 180; Dieselbe: Darstellung roter Disazofarbstoffe 180; Dieselbe: Herstellung gelber Disazofarbstoffe aus den Sulfosäuren des Diaminophenyläthers 181; Badische Anilin- & Sodafabrik: Herstellung von Azofarbstoffen 181; Dieselbe: Darstellung nachchromierbarer Monoazofarbstoffe der Triphenylmethanreihe 182; L. Casella & Cp.: Darstellung nachchromierbarer Oxymonoazofarbstoffe für Wolle 183; Dieselben: Darstellung von Polyazofarbstoffen 183; Dieselben: Diazotierbare Azofarbstoffe 184; Dieselben: Darstellung von Oxymonoazofarbstoffen 184; Chemische Fabrik Griesheim-Elektron: Darstellung schwarzer Baumwollfarbstoffe 186; Dieselbe: Darstellung nachchromierbarer Oxymonoazofarbstoffe 187; Dieselbe: Herstellung gelber Monoazofarbstoffe 187; Dieselbe: Desgl. 188; Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp.: Darstellung von Oxyazofarbstoffen 189; Dieselben: Darstellung von Monoazofarbstoffen 190; Dieselben: Darstellung von Oxymonoazofarbstoffen 191; Dieselben: Darstellung von Monoazofarbstoffen 192; Dieselben: Darstellung gelber basischer Monoazofarbstoffe 192; Dieselben: Darstellung eines roten Baumwollfarbstoffes 192; Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning: Darstellung von Oxymonoazofarbstoffen 193; Dieselben: Desgl. 193; Dieselben: Verfahren zur Darstellung von Oxyazofarbstoffen 194; Kalle & Cp.: Herstellung von Monoazofarbstoffen der Diaminophenolsulfosäure 196; Dieselben: Darstellung von nachchromierbaren Oxymonoazofarbstoffen aus Aminonaphtholsulfosäuren 197; Dieselben: Darstellung für den Wolldruck besonders geeigneter primärer Diazofarbstoffe 198; N. Salzerberger: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen 198; Anilinfarben- & Extrakt-Fabriken vorm. J. R. Geigy: Darstellung nachchromierbarer bez. nachkupferungsfähiger Oxymonoazofarbstoffe 200; Dieselben: Desgl. 201; Ges. für chemische Industrie: Darstellung beizenfärbender Oxymonoazofarbstoffe 202; Dieselbe: Darstellung nachchromierbarer Monoazofarbstoffe 203; J. Rohner: Darstellung von Monoazofarbstoffen. — 6. Sonstige Farbstoffe und Farblacke 203; Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning: Darstellung von in Wasser, in Fetten und in Ölen löslichen Salzen organischer Farbbasen 203; Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp.: Darstellung eines Farbstoffes aus Gallocyanin 204; Farbwerke vorm. Durand, Huguenin & Cp.: Darstellung von Leukogallothioninen 204; Dieselben: Darstellung grünblauer Farbstoffe 205; Dieselben: Darstellung von Leukoderivaten der durch Kondensation der Gallocyanine mit aromatischen Diaminen entstehenden Farbstoffe 206; Dieselben: Darstellung der Kondensationsprodukte der Gallocyanine mit Aminen 206; Akt.-Ges. für Anilinfabrikation: Herstellung orangefarbener Farblacke 207; Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp.: Verfahren zur Herstellung von Farblacken 207; Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning: Verfahren zur Darstellung von Farblacken 208.

Sonstige organische Stoffe 208; Deutsche Sprengstoff-Akt.-Ges.: Herstellung von Monochlorhydrin aus Glycerin 208; J. D. Riedel, A.-G.:

Verfahren zur Darstellung von Chlorhydrinen 209; Salzbergwerk Neu-Staßfurt: Herstellung eines neutral bleibenden Präparates aus Acetylentetrachlorid 209; E. de Haën, Chemische Fabrik List: Herstellung von wasserlöslichen, festen basischen Acetaten des Aluminiums, Chroms und Eisens 209; F. Glassner und W. Suida: Entfärbende Wirkung von Kohle 211; L. Rosenthaler: Desgl. 211.

II. Gruppe.

Kohlenhydrate, Nahrungsmittel.

(Seite 212 bis 299.)

Stärke, Verzuckerung 212; C. v. Eckenbrecher: Kartoffelanbauversuche 212; Haltbarkeit der Kartoffeln; L. Galland: Behälter zum Einweichen und Reinigen von Kartoffeln; J. Martens: Nachzerkleinerungsmaschine der Stärkefabrikation; F. Bing: Apparat zum Auswaschen der Stärke; C. Drum: Schleuder für Stärke; F. A. V. Klopfer: Gewinnung von Stärke und Kleber aus Weizenmehl 212; The Arabol Manufacturing Cp.: Verfahren, Stärke in kaltem Wasser quellfähig zu machen 213; W. Wotherspoon: Darstellung eines in kaltem Wasser nur spurenweise, beim Kochen mit Wasser aber leicht löslichen Produktes 214; E. Parow und F. Neumann: Stärkeausbeute verschiedener Kartoffelarten 214; E. Frouard: Die kollodialen Eigenschaften der Stärke 216; Göhring & Hebestreit: Verfahren zum Befeuchten von Dextrin o. dgl. 216; E. Parow: Bestimmung des spez. Gewichtes verschiedener Stärkearten im Wasser und im Toluol 217; Derselbe: Stärkesirup zur Herstellung von Marmeladen; G. Foth: Bestimmung des Stärkegehaltes der Kartoffeln; E. Parow und F. Neumann: Bestimmung der Stärke in Handelsstärken; Stärkezuckergewinnung im deutschen Zollgebiete i. J. 1906/1907 217.

Rübenzucker 218; O. Fallada: Die chemische Zusammensetzung der Rübensamenknäule 218; R. Stigell: Kulturwert der Samen; K. Andrlik, J. Urban und V. Stanek: Versuche mit verschiedenen Rübensamensorten; F. Strohmer: Rübensamenbewertung; E. Schribeaux: Normen im Rübensamenhandel; A. Cserhati: Dreijährige Anbauversuche mit 12 Zuckerrübensorten; H. Briem: Die richtige Saattiefe beim Rübenbau; F. Strohmer, H. Briem und A. Stift: Studien über mehrjährige Zuckerrüben; Hoffmann: Nährstoffverbrauch der Zuckerrübe; H. Briem: Die Längsstreckung des Rübenkeimlings; Schneidewind: Früh- und spätreifende Zuckerrübensorten; P. Schubart: Die Züchtung schoßfreier Rüben; H. Briem, K. Andrlik, J. Urban: Die Abblattung der Zuckerrübe; K. Andrlik, J. Urban und V. Stanek: Nährstoffverbrauch bei Mutterrüben und Setzlingen; S. Strakosch: Kohlenhydratstoffwechsel der Zuckerrübe 218; Krüger: Die Düngung mit Chilesalpeter 219; H. Roemer und G. Wimmer: Bedeutung der Düngung für die Zuckerrübenpflanze; Herzfeld: Desgl.; K. Andrlik: Der schädliche Stickstoff in der Rübe; O. Fallada und M. Hollrung: Rübenkrankheiten; Stift: Gürtelschorf der Zuckerrübe; F. C. v. Faber: Pustelschorf der Rübe; F. Mares: Phoma betae-Einfluß auf den Fabrikbetrieb. — Saftgewinnung 219; H. Hoppe: Wäsche für Zuckerrüben 219; Bromberger Maschinenbauanstalt und O. Urbach: Steinfänger; A. Müller: Vorrichtung zur Zuführung von Desinfektionsmitteln in die Schneidemaschine für Zuckerrüben 219; F. v. Klaudy: Diffuseur 220; F. Closs: Diffuseureinsatz; C. Pfeiffer und H. Bergreen: Vorrichtung zur Wiederbenutzung der Diffusionsabwässer *220; C. Steffen: Gewinnung konzentrierter Rübenrohsäfte 222; F. Strohmer und O. Fallada: Das Saftgewinnungsverfahren nach Hyross-Rak 222; A. Stift und J. v. Hyross: Desgl. 223; K. Andrlik, V. Stanek und J. Urban: Die ununterbrochene

Diffusion nach Hyross-Rak; Ruhnke: Die Köhlersche Schnelldiffusion 223; Bericht der Kommission des Vereins der deutschen Zuckerindustrie zur Prüfung des Steffenschen Brühverfahrens im Vergleich zum Diffusionsverfahren in der Zuckerfabrik Elsdorf 224; E. O. v. Lippmann, L. Pellet u. A.: Besprechungen dieses Berichtes 229; A. Herzfeld: Versuche des Instituts für Zuckerindustrie in Elsdorf im Oktober 1907; H. Claassen: Rückführung der Diffusionsabwässer in die Diffusion; M. Gonnermann: Dunkelfärbung der Rübensäfte 229; E. Schulze: Desgl. 230; A. Ernest und H. Berger: Peroxydasen in der Zuckerrübe; H. Briem und M. Gonnermann: Raffinose in der diesjährigen Rübe; H. Zscheye: Rübenschnitzel; W. Greiner und C. Stahl: Vorrichtung zum Abpressen von Rübenschnitzeln; Maschinenfabrik Grevenbroich: Schnitzelpresse; W. Greiner: Verfahren zum Trocknen von Rübenschnitzeln; P. Rassmus: Verfahren zur Förderung des Entsaftens oder Entwässerns von Pflanzenstoffen; Derselbe: Vorrichtung zum Trocknen von Pflanzenstoffen 230; Gerlach und F. Honcamp: Fütterungsversuche mit Trockenschnitzeln 231; O. Fallada: Trockenschnitte; A. Stift: Abfälle der Zuckerindustrie 231. — Saftreinigung: R. Stutzer: Verfahren zur Reinigung von heißgemachtem Zuckerrohsaft mit Kalk und Kieselgur 231; Heitsch: Desgl.; Pagniez: Verfahren zur andauernden Saturation von Zuckersaft 231; R. Quarez: Apparat zur ununterbrochenen Saturation von Flüssigkeiten mittels Gasen 232; W. Daude: Reinigung des Zuckersaftes mit Kalk und Kohlensäure; H. Koran: Kontinuierliche Saturation; A. L. G. Dehne: Filterpresse; W. Gabel: Scheideschlamm 232; M. Zuew: Verhalten der Raffinose bei der Scheidung 233; R. Gans: Reinigung der Zuckersäfte mit Aluminatsilikaten 233; A. Feldhoff und A. Rümpler: Die technische Verwendung der künstlichen Zeolithe, „Permutite“ nach Gans 233; H. Claassen: Die Behandlung von Zuckersäften mit Calciumaluminatsilikaten 234; F. Strohmer: Das Saftreinigungsverfahren von Kowalski und Kozakowski 236 u. 237; K. C. Neumann und F. Weyr: Desgl.; C. Rytel: Hydrosulfite in der Zuckerfabrikation 236; Dembitski: Die Reinigung von Zuckersäften mit „Redo“; A. Herzfeld: Die Bleichwirkung von Hydrosulfit auf Caramel 238; Nowakowski: Hydrosulfite zur Saftreinigung 239; Descamps: Desgl.; T. Macherski und E. Koperski: Klären und Entfärben von Flüssigkeiten 239. — Verdampfung 240; T. Halbaus: Verdampfapparat *240; A. Müller: Verdampf- und Kochapparat *240; R. Bergmans: Eindampfen von Zuckerlösungen *241; Milwaukee Evaporator Cp.: Verdampfer 243; Maschinenbauanstalt Köllmann: Maschine zum selbsttätigen Reinigen der Heizrohre von Anwärmern für Zuckersaft u. dgl.; R. Henninger: Die Erzeugung und Verwendung des Dampfes in Zuckerfabriken; W. Greiner: Das Rieseln in der Verdampfung 243; Gropp: Verdampfapparat von Kestner 244; J. Bohle: Wärmeverluste bei Dampfleitungen; M. J. Weisberg: Alkalitätssteigerung bei mit Kohlensäure saturierten Säften während des Verkochens 244; E. Kettler: Auskochen der Verdampfapparate 245; G. Bruhns: Gips in Zuckerfüllmassen und Säften 246. — Zuckergewinnung 246; H. Mathis: Kristallisationsgefäß für Zuckersäfte mit Heizmantel *246; A. Furowicz: Rühr- und Mischvorrichtung 247; A. Harre: Füllmasse zur Würfelzuckergewinnung; W. Haase: Entleerungsvorrichtung für Schleudern; Aktiebolaget Separator: Ununterbrochen wirkende Schleudermaschine 247; V. Karmin: Schleuder 248; J. Recht: Zentrifugenarbeit; A. Gröger: Zentrifugenaffination und Siruptrennung; Th. Koydl: Affinierbarkeit der heutigen Rohzucker 248; Derselbe: Rohzuckerstudien 249; F. Scheibler: Füllvorrichtung für Zuckerwürfel; F. Hampl: Schleudertrommel für Zuckerbrote; Maschinenfabrik Grevenbroich und L. v. May: Erzeugung von Zuckerplatten; M. Melcher: Verfahren zur Gewinnung großer wohlausgebildeter, fadenloser Kristalle 249. — Melasse 250; Pellet: Melassenbildung 250; E. Nussbaum: Vorrich-

tung zum ununterbrochenen Trocknen von Zuckermelasse; A. Gräntzdörffer: Entzuckerung von Melasse *250; H. Briem: Melassefutter 250; W. Völtz: Die Amidsubstanzen der Melasse 251; A. v. Werter: Melasse als Futtermittel; Pauly, Vibrans und Preissler: Melassefütterung 251. — Abwasser 251; A. Girke: Reinigung der Abwässer von Zuckerfabriken 251; F. Ehrlich und Kolkwitz: Chemisch-biologische Untersuchungen der Elbe und Saale 252; Bericht über die Arbeiten der staatlichen Kommission zur Prüfung der Reinigungsverfahren von Zuckerfabrikabwässern 255. — Untersuchungsverfahren 255; J. Urban: Verteilung des Zuckers und Nichtzuckers in der Rübe *255; H. Zscheye: Brühverfahren und Salzwasserdigestion 255; A. Herzfeld: Fehlerquellen bei der Rübenuntersuchung 256; F. Sachs: Zuckerbestimmung in der Rübe 256; Pellet: Alkoholische Digestion; H. Claassen: Rübenuntersuchung 256; A. Schöne: Bestimmung des Zuckergehaltes in der Rübe 257; M. W. K.: Bestimmung des in den Betrieb eingeführten Zuckers; J. C. Blake und F. Bates: Einfluß des basischen Bleiacetates; J. Bohle: Bestimmung des Zuckers in Rübensäften; Protokoll der V. Versammlung der internationalen Kommission für einheitliche Methoden der Zuckeruntersuchung; F. G. Wichmann: Einheitliche internationale Vorschriften für die Probenahme von Zucker; H. Main: Wasserbestimmung in Füllmassen und Sirupen 257; E. O. v. Lippmann: Wirklicher und scheinbarer Wassergehalt von Zuckerprodukten 258; H. Pellet, Gröbe, H. Claassen und J. Weisberg: Wahre und scheinbare Reinheit; Th. Koydl: Der wahre Wert der Clergetmethode 258; F. W. Graeger: Die Clergetformel 259; K. Andrlik: Die Zuckerbestimmung in Osmosewässern und Melassen nach dem Clergetverfahren; C. Neuberg: Die Spaltung der Raffinose in Rohrzucker und Galaktose; Ders. und F. Marx: Nachweis kleiner Mengen von Raffinose; J. G. Slobinski: Zuckerbestimmung in getrockneten Schnitzeln; F. Strohmer und O. Fallada: Desgl.; J. Milbauer: Die Schnelligkeit der Oxydation von Zucker 259. — Statistik 259; Zuckergewinnung und -Bestimmung im deutschen Zollgebiet während des Betriebsjahres 1. September 1906 bis 31. August 1907 259; Betriebsergebnisse der Zuckerfabriken 260 u. 261; Verarbeitung von Rüben zur Zuckergewinnung 262; Großhandelspreise von Zucker und Melasse im Betriebsjahre 1906/1907 263; Zahl, Einrichtung und Arbeitszeit der Rübenzuckerfabriken des deutschen Zollgebietes, Gewinnung und Verarbeitung der Rüben 264; Gewinnung, Einfuhr, Ausfuhr, Verbrauch und Abgabenertrag von Zucker 265 u. 266; Produktion und Produktionsschätzungen 267; Die Rübenzuckerindustrie Frankreichs 267; Rübenzuckerproduktion Italiens 267; Schweden i. J. 1905/06 268; Rübenzuckerindustrie in den Vereinigten Staaten 268; Erzeugung von Ahornzucker; F. Strohmer und E. v. Lippmann: Rohrzucker und Rübenzucker und die Produktionsverhältnisse von Zuckerrohr und Zuckerrübe 268.

Rohrzucker 268; J. Hazewinkel: Die Veränderungen und Umsetzungen des reduzierenden Zuckers 268; W. Krüger: Zuckerrohrbau und Zuckerfabrikation; J. D. Kobus: Die chemische Selektion des Zuckerrohres 268; C. A. Browne und R. E. Blouin: Die Chemie des Zuckerrohres in Louisiana 269; N. Deer: Untersuchung von Kolonialzucker 270; F. Watts und H. A. Tempany: Gärungserscheinungen in Muscovadenzuckern 270.

Mehl und Brot 270; The Ozonized Oxygen Co.: Bleichen und Sterilisieren von Mehl 270; B. Grätz: Das Lüften, Reinigen und Trocknen von Mehl; Th. Schlüter: Verfahren zur Herstellung eines für Wasser besonders aufnahmefähigen Reismehles für Backzwecke; R. Paul: Herstellung von weinsäurehaltigem Backpulver 270; R. Kattein: Verfahren zur Teigbereitung aus gequollenem ganzen Getreidekorn 271; H. Siegert: Herstellung eines aus zwei Teigarten von verschiedener Backdauer bestehenden Brotes; Th. Schlüter: Brotherstellung; H. Müller: Verfahren zum Verhüten des Abbackens; M. Lorenz: Verfahren zur Herstellung von eiweiß-

reichem Brot 271; L. Rutten: Verfahren zur Gewinnung von Dauerbrot 272; F. Kempter: Backofen; A. E. Kienzle: Etagenbackofen *272; A. R. Hubbard: Backofen; P. Köhler: Röhrenbackofen; L. Gavin: Feldbackofen; G. Entholt: Herstellung von Nährmitteln aus Mehl; K. Teichert: Mehlteiggärung 272; G. Bertrand und W. Muttermilch: Die Färbung des Graubrotes 273; P. Lindner: Der Erzeuger der Kreidekrankheit des Brotes, Endomyces fibuliger 273; J. Rözsenyi: Bestimmung von Kartoffeln im Brot; F. Fresenius: Untersuchung von Teigwaren; W. Bremer: Bestimmung der Trockensubstanz im Weizenkleber; Bertarelli: Nachweis von Steinnuß im Mehl; R. W. Thatcher: Bestimmung der Backfähigkeit des Mehles 273.

Milch, Butter, Käse 273; M. Schulz: Berieselungsrückkühlerhitzer für Milch 273; R. Emmerich: Verbesserung der Bekömmlichkeit und Verdaulichkeit von sterilisierter Milch; A. Silferling: Verfahren zum Sterilisieren von Milch und Rahm; J. M. Arnold: Vorrichtung zum Abfüllen von sterilisierter Milch; G. E. Marsmann: Verfahren zur Gewinnung von trockenem, reinem, genuinem Milcheiweiß 273; W. D. Neel: Verfahren zur Ausscheidung fester Körper aus Flüssigkeiten 274; C. Jung: Herstellung eines Milchpräparates; S. Szekely: Herstellung eines keimfreien, leicht verdaulichen Milchpräparates; Universal Milk Powder Comp.: Verfahren zur Herstellung von Trockenmilchpräparaten; W. v. Knieriem und A. Buschmann: Einfluß der Fütterung auf Milch und Butter 274; O. Kellner: Wirkung des Nahrungsfettes auf die Milchproduktion der Kühe 275; W. Hempel: Behandlung der Milch; L. Preti: Lange sterile Aufbewahrung der Milch; C. Strzyzowski: Yoghourt; G. Bertrand und G. Weisweiler: Das Ferment des Yoghourt; H. D. Richmond: Schutzmittel gegen das Sauerwerden der Milch; A. Sichler: Verfahren zur Fettbestimmung in Milch 275; Derselbe: Verfahren zur alkalibutyrometrischen Fettbestimmung in Milch; Derselbe: Verfahren zur Trennung des Fettes vom Eiweiß; Derselbe: Volumetrisches Verfahren zur Fettbestimmung von Rahm; Funke & Cp.: Desgl.; E. Ackermann und E. Baier: Refraktometrischer Nachweis des Wasserzusatzes zur Milch; F. W. Richardson: Bestimmung des Formaldehyds in Milch; H. Timpe: Aräometrische Fettbestimmung; S. Hals und O. Klykken: Fettbestimmung in kondensierter Milch; Funke & Cp.: Rahmuntersuchung auf Fettgehalt; F. M. Berberich und A. Burr: Die Fettbestimmung im Rahm; A. Dubuisson: Butter; K. Mann: Herstellung von Butterersatzpräparaten 276; A. Bernstein: Herstellung von Margarine 277; Schröder, Berberich & Cp.: Herstellung von Kunstbutter; W. Fleischmann und H. Warmbold: Das Fett der Kuhmilch; M. Siegfeld: Die Fettsäuren der Butter; P. Vieth: Reine oder verfälschte Butter 277; W. Ludwig und H. Haupt: Die Refraktion der nichtflüchtigen Fettsäuren der Butter 278; R. Cohn, J. Hanus, H. Svoboda, H. Lührig und F. v. Morgenstern: Nachweis von Cocosfett in Butter; A. Zoffmann: Margarine; F. Todtenhaupt: Gewinnung von Casein und Milchzucker aus Milch; A. Beddies: Herstellung von fermentierten Käseprodukten; Bockhout und Ott de Vries: Reifung von Edamer Käse; E. v. Freudenreich: Käsefehler; O. Jensen: Emmentaler Käse; Trillat und Sauton: Reifung von Roquefortkäse; A. Rodella: Caseingärungen 278; Th. Gruber: Die braunrote Färbung von Käse 279.

Fleisch 279; O. Ahrens: Verfahren zum Konservieren von Fleisch 279; L. Kurz: Herstellung von Fleischkonserven; H. Wolff und F. Schaefer: Herstellung eines Binde- und Konservierungsmittels für Wurst- und Fleischwaren; W. J. Hendrikszoon: Herstellung von Nahrungs- und Genußmitteln aus Lösungen von Bluteiweißstoffen; O. Nowakowski: Konservengefäß für Fleischwaren; Berichte des Staatsgesundheitskommissars Porter über amerikanisches Büchsenfleisch 279; Gewinnung von Verdauungsfermenten tierischer Organe in amerikanischen Schlachthäusern

280; K. B. Lehmann: Die Zähigkeit des Fleisches 281; E. Bauer und H. Barschall: Fleischextrakt; A. Kickton, R. Murdfield und W. Busche: Nachweis von Pferdefleisch durch Glykogenbestimmung 281; C. Paal und G. Mehrtens: Die Bestimmung des Salpeters im Fleisch 282; A. Gutmann: Nachweis unterschwefligsaurer Salze in Nahrungsmitteln 282.

Sonstige Nahrungs- und Genußmittel 282; Ph. Müller und J. Peters: Verfahren zur Herstellung einer Dauernahrung; G. Wendt: Herstellung eines Dauerpräparates für Kinderernährung; S. Felix: Herstellung eines Malzmilchpräparates; Garantolges.: Verfahren zum Konservieren von Eiern; J. Poths und W. Pogge: Desgl.; F. Keller: Verfahren zur Konservierung von frischem Eigelb 282; F. Mraz: Konservierungsmasse 283; J. Freundlich: Rohprotein in Cocosölen; O. Sachs: Veredelung von Cocosfett; Derselbe: Cocosfette 283; G. Fendler: Cocosfettpräparate 284; N. Petkow: Nachweis von Cottonöl in Speiseölen; E. Polenske und H. Dunlop: Untersuchung von Schweineschmalz; E. Polenske: Nachweis tierischer Fette in Gemischen; G. Wendt: Verbesserung des Röstens und des Aufschließens von Kakaobohnen; J. Cracau: Gewinnung der in den Kakaoschalen enthaltenen Proteinstoffe; Riquet & Cp.: Herstellung von eiweißreicher, geschmacklich nicht veränderter Schokolade 284; C. Pickel und L. Dahlmann: Vorrichtung zum Rösten von Kaffee 285; O. Sachs: Ersatzmittel für Kakaobutter in der Schokoladefabrikation; F. Tschaplowitz: Reincalorien als Wertmaße des Kakaos 285; H. Matthes und F. Streitberger: Die Zusammensetzung der Kakaorohfaser 286; H. Matthes und F. Müller: Die Bestimmung der Rohfaser in Kakaowaren; E. Gerber: Nachweis von Sesamöl im Kakaofett; L. Pincussohn: Kakaofrage; K. Wimmer: Coffeinfreier Kaffee 286; Dietze: Giftfreier Kaffee 287; K. B. Lehmann: Die Angreifbarkeit der verzinnten Konservenbüchsen 287; W. Kerp: Schwefligsäure in Nahrungsmitteln 288; H. W. Wiley: Salicylsäure und Salicylate; O. Volz: Herstellung konzentrierter Fruchtsäfte; W. Ludwig: Untersuchung von Marmeladen; Verband deutscher Geleefabrikanten und Parows: Marmeladen; Utz: Honiguntersuchungen; P. Lehmann: Desgl.; A. Herzfeld: Bestimmung von Capillarsirup 288; F. Croner und E. Seligmann: Ameisensäure als Konservierungsmittel 289; O. Lobeck, R. Kraizan und P. Buttenberg: Untersuchung von Fruchtsäften und Marmeladen 289; A. Krause: Herstellung keimfreier Getränke; H. Linsel und C. Bischoff: Herstellung alkoholfreier Getränke aus vergorener Flüssigkeit; Deutsche Malzfabrik: Herstellung von alkoholfreiem Bier; Lebensmittelbuch der Vereinigten Staaten; Gruber und Lehmann: Der Stand der Verwendung von Konservierungsmitteln für Nahrungs- und Genußmittel 289.

Futtermittel 297; J. Neustätter: Herstellung von haltbaren Futtermitteln 297; A. Feldheim: Herstellung eines Fischfutters; Rehfeld und W. Goslich: Kartoffeltrocknerei; E. Parow: Trockenkartoffel; Schneidewind: Trockenkartoffel als Futtermittel; A. Stutzer: Eiweißgehalt der Futtermittel; M. Müller: Nährwirkung der Amide 297; R. Friedländer: Eiweißersatz durch Amide 298; F. Honcamp und T. Katayama: Die Verdaulichkeit einiger Rückstände der ätherischen Ölfabrikation; P. Christensen: Stickstofffreie Extraktstoffe in Ölkuchen; O. Kellner: Maizenafutter; R. Renner: Preisberechnung der Handelsfuttermittel 298.

III. Gruppe.

Gärungsgewerbe.

(Seite 300 bis 384.)

Hefe und Gärung 300; G. Fritsche: Herstellung von Kunsthefe 300; J. Th. Board: Anstellverfahren für die Gewinnung von Würzehefe 300;

A. Wenck: Verfahren in Lufthefefabriken 301; K. Kruis und F. Ringhoffer: Erzeugung von Preßhefe; M. Hönig: Bekleiden von Gärbottichen; St. Lysakowski: Beweglicher Gärbottich- oder Hefengefäßkühler; L. A. van Rijn: Verfahren zum kontinuierlichen Vergären; F. Hayduck: Die Giftwirkung von Getreide auf Hefe 301; Bücheler und Institut für Gärungsgewerbe: Verwendung von Mineralsäure zur Hefenbereitung 302; W. Henneberg: Verhalten der Kulturheferassen 303; F. Stockhausen: Natürliche Reinzucht; E. Ch. Hansen: Oberhefe und Unterhefe; H. Will: Die Beurteilung von Betriebshefe; Derselbe: Die Sproßpilze ohne Sporenbildung; G. Ritter und P. Lindner: Kugelhefe und Riesenzellen; J. van Hest und P. Lindner: Pseudovakuolen in Hefezellen; H. Lange: Der physiologische Zustand der Hefe; H. Pringsheim: Die Stickstoffernährung der Hefe 303; R. Reisch: Entstehung des Glycerins bei der alkoholischen Gärung 304; Wohl: Der chemische Verlauf der Gärung 304; A. Slator: Zwischenprodukte der alkoholischen Gärung 305; J. Stoklasa: Alkoholische Gärung in den Pflanzen- und Tierzellen; P. Mayer: Methylglyoxal; W. Löb: Theorie der alkoholischen Gärung 305; R. Kunz: Bernsteinsäure bei der alkoholischen Gärung 306; E. Kayser und A. Demolon: Bildung flüchtiger Produkte der alkoholischen Gärung; F. Ehrlich: Die Bedingungen der Fuselölbildung 306; S. Lebedeff: Die Wirkung der Oxalsäure auf Brauerei- und Preßhefe 309; E. Drabble und D. G. Scott: Hefegifte; E. Kayser und H. Marchand: Einfluß der Mangansalze auf die alkoholische Gärung; O. Mohr: Die Oxydationsvorgänge in der lebenden Zelle 309; M. Lorenz: Gewinnung von Zymasewürze 310; A. Wiebold: Herstellung von Hefeextrakt 311; J. Effront: Die chemische Wirkung der Sporen; C. Weidemann: Morphologische und physiologische Beschreibung einiger Penicillium-Arten; H. Frings: Verfahren zur Herstellung von Gärungsessig 311; L. Royer: Apparat zur Essigbildung 312; Verein der Spiritusfabrikanten in Deutschland: Verfahren der Essigbereitung; F. Rothenbach und W. Hoffmann: Die Oxydationswirkung der Essigbakterien; W. Henneberg: Die Weinessiggärung 312.

Wein 312; L. Sarason: Verfahren zur Gewinnung unvergorener, eingedickter Traubenmoste; Schlamp vom Hofe: Vorrichtung zum Füllen von Flaschen 312; G. Lopriore: Wein- und Mostfiltration 313; A. Krug: Der Natrongehalt der Traubenweine; C. J. Wagner: Verfahren zum Umschütteln von Schaumwein in Flaschen; J. Trummer: Das Aufbewahren der Weine in Metallgefäßen; F. Zetsche: Glycerinbestimmung im Wein; Martinand: Nachweis von Invertase 313; Weinmost-Ernte Deutschlands 314; Das Zuckern der Traubenweine vor der Gärung in Frankreich und die Herstellung von gezuckertem und künstlichem Wein daselbst; J. Mayer: Französische Weine in Deutschland 314; E. Fischer: Alkoholgehaltsbestimmung im Wein 315; Die Weinerzeugung in den verschiedenen Weinbauländern i. J. 1907; L. Kuntze: Die Bereitung der Beerenobstweine; Utz: Zwetschenwein 315; G. Warcollier: Invertase in Apfelmosten 316.

Bierbrauerei 316; Gerste und Malz; P. Bauer: Praktische Erfahrungen auf dem Gebiete des Gerstenbaues; C. v. Eckenbrecher: Gerstenanbauversuche; R. Wahl: Gerstenkultur in Amerika; E. v. Proskowetz und J. Vanha: Die Beeinflussung der Beschaffenheit der Gerste im Sinne des Brauers; Stockmeier, R. Wahl und Prior: Die Bonitierung der Braugerste 316; H. Fischer: Die Bonitierung der Gerste als Malzware 317; Brown und Duvel: Die Bestimmung der Feuchtigkeit im Getreide; H. T. Brown: Die physikalische Beschaffenheit der Gerste; P. Bauer: Braugerste; J. Dehnicke und J. F. Hoffmann: Keimversuche und Keimfähigkeit; A. J. Brown: Das Vorhandensein einer nur teilweise durchlässigen Membran in Gramineensamen; C. Bleisch, A. Cluss, Hubert und O. Neumann: Bonitierung der Braugerste; Materialien für die internationale

Gerstenbonitierungskommission 317; M. Reif: Garantien im Gerstenhandel 318; C. Bergsten: Körnergewichtsbestimmung 319; F. Eckhardt: Gerstenbonitierer 319; P. Bauer: Kornzählverfahren 319; H. C. Brown: Bestimmung der Luft in der Gerste; C. J. Lintner: Bestimmung des Stärkegehaltes der Gerste durch Polarisation 319; O. Wenglein und Leberle: Gersteuntersuchung 320; R. Krapf: Die Extraktbestimmung in der Gerste; C. J. Lintner: Kolorimetrische Bestimmung des Eiweißgehaltes der Gerste mit Millons Reagens; W. Windisch: Die wasserlöslichen Polysaccharide in Gerste und Malz; C. J. Somlo: Verfahren zur Behandlung der zur Malzbereitung bestimmten Getreidekörner vor der Weiche 320; F. Dieckmann: Luftwasserweiche 321; Holst und Fleischer: Keim- und Darrtrommel 321; Beck & Rosenbaum Nachf.: Entladevorrichtung für Kastenmälzereien; Topf & Stahl und G. Eisner: Wendevorrichtung für Grünmalz; J. Hornof: Trocken- und Darrtrommel für Malz 321; V. Lapp: Trommel zum Mälzen von Getreide 322; A. Duflos: Fahrbare Malzwendevorrichtung; G. F. Hermann: Malzdarre; F. Dehmel: Heizanlage für Darren; J. Herrmann: Malzentkeimungs- und Putzmaschine; Bergdolt: Die Schwagersche Keimtrommel 322; J. F. Hoffmann: Gerstentrocknung 323; D. P. Hoyer: Die Keimfähigkeit des Malzes; H. T. Brown: Wanderung des Stickstoffes aus dem Mehlkörper in den Keimling; H. Schnegg: Bakterienkrankheit des Grünmalzes; J. Hornof: Das Darren von Malz; O. Winde: Desgl. 323; A. Reichard: Malzgerbstoff 324; O. Neumann: Trockenschränke zur Wasserbestimmung in Gerste und Malz; P. Bauer: Sinkprobe zur Beurteilung von Malz; C. Bühler und Prior: Die Bonitierung des Malzes 324; Lintner: Desgl. 325; Mohr: Desgl. 326; J. Sautner: Garantien im Malzhandel 326; J. Satava: Zuckertabelle für die Malzanalyse 329; T. H. Brown: Stickstoffverbindungen des Malzes 329; O. Neumann: Der Einfluß des Eiweißgehaltes und der Kornschwere einer Gerste auf Malz- und Extraktausbeuten 333; H. Brown: Apparat zur Bestimmung der Diastase 334; A. Fernbach und J. Wolff: Verzuckerung der löslichen Stärke durch Gerstenextrakt; J. Wolff: Wirkung von Gersten- und Malzauszug auf Dextrine; H. van Laer: Die Verzuckerung der Stärke durch Diastase 334; H. E. und E. F. Armstong: Die Natur der Enzyme 335. — Hopfen 335; Die Hopfenernte Deutschlands i. J. 1907; A. Bauer und J. Ehrhorn: Hopfendarren; C. Lintner: Die Verwendung des Hopfens in der Brauerei 335; O. Wenglein: Die Ausnutzung der Hopfenbitterstoffe 335. — Brauereiwasser 335; H. Seyffert: Weich- und Brauwasser 335; W. Vogelsang: Brauereibetriebswasser 338; H. Scherning: Die Wirkung von Eisensalzen auf Würze und Bier 338. — Würze und Bier 338; R. Dietsche: Verfahren zum Nachzuckern von bei hoher Temperatur gewonnener Würze; Derselbe: Nachzuckerung heiß abgeläuterter, kleisterartiger Würzen 338; F. Rutschmann: Verfahren zum Abkühlen der Maischen 339; B. Rothenbücher: Verfahren zur Gewinnung von zur Vergärung fertiger klarer Bierwürze; Ch. H. Caspar und J. P. Fitzgerald: Verfahren zum Maischen *339; C. Zimmer: Herstellung von Bier 340; R. Haase: Einmaischrohr für Maischbottiche *341; C. Rasch: Einrichtung zur Ausführung mehrerer Maischverfahren; H. Unkel: Läuterbottich *342; N. Coomans: Vorrichtung zum Abläutern und Abziehen von Bierwürze; L. Nathan: Verfahren zur Beheizung von Braupfannen; D. Kainscop und J. F. Bergo: Verteilungsschieber für Würzekochkessel; Buajlsteke: Kreisförmiges Heizrohr zum Kochen von Bierwürze; Soest & Cp.: Biertrebertrocknen; Die neueren Dampfsudwerke der Aktienbrauerei zum Löwenbräu in München 342; Haack: Die Kocherei im Sudhaus mit Dampf; C. Bleisch: Das Kubessaverfahren 343; Pankrath: Schnellabläuterverfahren und Dampfkochung; C. Bleisch: Maischefilter 344; Behrend: Einfluß des Malzes auf Trubausscheidungen 345; C. Bleisch: Das Läuterverfahren von A.

Hellwig 345; Bergdolt und J. Wild: Desgl. 346; N. Minuth: Beschleunigtes Abläutern; H. J. Brown: Die Stickstofffrage in der Brauerei 346; J. T. Board: Anstellverfahren für die Gewinnung von Würzehefe 349; C. Bergsten: Gärbehälter aus Metall; L. A. van Rijn: Verfahren zum kontinuierlichen Vergären von Flüssigkeiten 350; O. Francke: Herstellung säuerlich schmeckender Biere; Pfaudler Co.: Gärverfahren für Bier 350: H. Barczewski und G. Hezler: Spundverschlüsse 351; L. Bessler: Verfahren zum Filtrieren von Bier; L. Nathan: Sterilisierbares Gefäß; H. Gronwald: Einrichtung zum Pasteurisieren; A. Pindstofte: Flaschenpasteurisierapparat; E. Poetko: Desgl.; Th. Martinsen: Desgl. 351; Hoffmann, Schwarz & Cp.: Verfahren zum Pasteurisieren 352; F. Schmidt: Verfahren zur Nachprüfung pasteurisierter Flüssigkeit; F. Knipping: Verfahren zum Pasteurisieren von Bier; F. Cerny und C. Bleisch: Erniedrigung des Endvergärungsgrades 352; F. Cerny: Malzmehl als Mittel zur Erhöhung des Vergärungsgrades 353; O. Miskovsley; Sarcinen 353; W. Bettges: Nachweis von Sarcinen; O. Fürnrohr: Infektion durch Transportfässer; Chinesenbier 353; H. Keil: Bieruntersuchungen aus dem analytischen Laboratorium der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin 354; Steingraber: Herstellung des Hardanger Öl 356; K. Saito: Die Herstellung von Soja in Japan 356; E. Ehrich: Vergleichung der Tabellen zur Berechnung der Ausbeute von Holzner, Ehrich und Engert 358; F. Schönfeld: Präzisions-Saccharometer nach Lohnstein; C. Bergsten: Bestimmung der Rohmaltose im Bier 358. — Statistik 358; Bierbrauerei und Bierbesteuerung im Brausteuergebiete 358; Verbrauch steuerpflichtiger Braustoffe und Biergewinnung im Brausteuergebiet 359; Ertrag der Bierabgaben im Brausteuergebiet 360; Zusammenstellung der Gesamteinnahmen vom Bier in den deutschen Steuergebieten 361; Bierverbrauch in den deutschen Steuergebieten und im Zollgebiet 362; Die Bierproduktion Österreichs 1905/1907 363; Die Bierproduktion Frankreichs i. J. 1905 364; Desgl. Belgien 1905/1907 364; Die Biererzeugung Großbritanniens 1903/1907 364; Dänemarks Bierproduktion 365; Schweden, Norwegen, Türkei und Rußland: Desgl. 365.

Spiritus 366; Pallas: Malzwaschen 366; K. Windisch und W. Jetter: Verbreitung der Diastase in den stärkehaltigen Rohstoffen der Branntweinbrennerei 366; Stiegeler: Maismalz; E. Bredlow: Sorgfältige Reinigung der Maischleitung; E. Bauer: Fermentative oder chemische Säuerung in der Brennerei 366; O. Wehrle: Auslaugeeinrichtung an Filterpressen für Maische und ähnliche Flüssigkeiten 367; J. Meyer: Destillierapparat für periodischen Betrieb; O. Zabel: Dephlegmator für Destillierapparate *367; E. Haack: Prüfung von Destillierapparaten 368; Derselbe: Ilgesscher Destillier- und Rektifizierapparat *368; H. Hanow: Vergorene Maischen und Schlempen 372; W. Henneberg und G. Ellrodt: Die Infektionen in Kartoffelbrennereien 373; Hailer: Die Kognakfabrikation in den Charentes 373; E. Kayser und A. Demolon: Charente-Kognak 377; Ch. Gérard und Truchon: Destillation der Weine im Vakuum 378; J. Boes: Arrak und Rum; K. Saito: Branntwein aus Bataten; Agavenbranntwein; H. Kreis und E. A. Mann: Trinkbranntweinuntersuchung; C. H. Bedford: Die Bestimmung der höheren Alkohole im Spiritus; J. Fleischer: Bestimmung von Alkohol und Äther; A. Frank: Anwendung des Eintauchrefraktometers 378; Pique: Torfspiritus 378; H. Schreiber: Desgl. 378; P. Ljubimoff und F. Engel: Verfahren zur Herstellung von Denaturierungsmitteln 379; H. Breda: Desgl.; Lumet: Verwendung von Spiritus für Motoren; O. Mohr: Spirituslampen; Anleitung für die Untersuchung von Trinkbranntwein auf einen Gehalt an Denaturierungsmitteln 379. — Statistik 382; Spiritusproduktion von Österreich 382; Frank- 1906/1907 382; Schweden im J. 1896 bis 1906 383; Niederlande 1901

bis 1905; Belgien: Desgl. 383; Großbritannien 1896 bis 1907 384; Rußland 1905/06; Rumänien 1905/06; Die Vereinigten Staaten 1901 bis 1906 384.

IV. Gruppe.

Faserstoffe, Färberei.

(Seite 385 bis 513.)

Tierische Faserstoffe 385; E. Justin-Mueller: Wollproduktion der Welt 385; F. Bernhardt: Apparat zur Gewinnung von Potaschelösung aus roher Wolle 386; L. Vignon und J. Mollard: Chlorierung der Wolle 386; S. Kapf: Wollschmelzöle 387; E. Fischer: Seide; Derselbe: Spinnenseide 387; Gebr. Schmid: Entbasten von Seidengeweben 388; Dieselben: Entbasten von Rohseide; Jochen Silk Weighting Comp.: Verfahren zur Behandlung von Seide mit Metallsalzen; P. Heermann: Verfahren zum Beschweren von Seide; Società anonima cooperativa a Capitale illimitato per la Stagionature e l'Assaggio delle Sete ed Affini: Verfahren zur Erhöhung der Festigkeit zinnbeschwerter Seide; K. Schwarz: Seidenerschwerung 388; R. Sander: Desgl. 389; L. Heller: Veredeln beschwerter Seide 389; G. Gianoli und E. Ristenpart: Analyse der beschwerten Seiden; Beschwerung der Seidenstoffe 389.

Künstliche Seide 390; Vereinigte Glanzstoff-Fabriken, A.-G.: Verfahren zur Herstellung dicker, roßhaarartiger Fäden oder Films 390 u. 392; Vereinigte Kunstseidefabriken, A.-G.: Verfahren zur Herstellung von künstlichem Hanfbast 391; Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning: Herstellung glänzender Fäden 391; Vereinigte Kunstseidefabriken, A.-G.: Verfahren zur Herstellung geschlossener roßhaarähnlicher Fäden 392; Hanauer Kunstseidefabrik: Verfahren zur Herstellung von Celluloseprodukten 392; A. Lecoer: Verfahren zur Herstellung von Kupferoxydammoniak zur Gewinnung künstlicher Seide 393; E. Crumière: Herstellung künstlicher Seide 394; Société générale de la soie artificielle Linkmeyer: Verfahren zur Auflösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak; Dieselbe: Verfahren zur Überführung ammoniakalischer Kupferoxydcelluloselösungen 394; Dieselbe: Verfahren zur Wiedergewinnung des Kupferoxyds 395; Dieselbe: Herstellung künstlicher, glänzender Fäden 395; Société Anonyme des Plaques et Papiers Photographiques A. Lumière et ses Fils: Herstellung von Cellulosefäden aus Nitrocelluloselösungen 395; Vereinige Kunstseidefabriken, A.-G.: Herstellung reifer Viscoselösungen 396; M. Müller: Verfahren zur Herstellung glänzender Fäden 397; Fürst Henckell von Donnersmarck: Verfahren zur Herstellung eines roßhaarähnlichen Produktes 398; Société française de la Viscose: Verfahren zur Herstellung gereinigter Viscoselösungen 398; F. Todtenhaupt: Verfahren zur Herstellung von künstlicher Seide und künstlichen Haaren aus Casein 399; E. W. Friedrich: Verfahren zum Waschen und Trocknen von Kunstfäden 400; Fürst Henckell von Donnersmarck: Pumpe für Maschinen zur Herstellung von Fäden aus Cellulose; Donnersmarcksche Kunstseiden- und Acetatwerke: Verfahren zum Auswaschen und Auslaugen von Garnspulen; J. P. Bemberg, A.-G.: Verfahren zur Herstellung des Ameisensäureesters der Cellulose 400; Badische Anilin- & Sodafabrik: Verfahren zur Darstellung von Acetylverbindungen aus Cellulose 401; Dieselbe: Desgl. 402; Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp.: Darstellung einer Acetylverbindung der Cellulose 403; L. Lederer: Verfahren zur Gewinnung fester Acetylcellulose aus Lösungen 403; Derselbe: Herstellung von geformten Celluloseverbindungen 404; Knoll & Cp.: Verfahren zur Herstellung von Säurederivaten der Cellulose 404; W. Massot: Kunst-

seide 405; C. Schwalbe: Unterscheidung der Kunstseidearten 406; O. Guttmann und G. Lunge: Kollodionwolle; W. P. Dreaper: Stand der Kunstseideherstellung 406.

Pflanzliche Faserstoffe 407; F. Fischer: Die Gewinnung von Baumwolle in den Kolonien Deutschlands 407; Th. E. Schiefner: Verfahren zum Aufschließen der Jutefaser; J. Harris: Verspinnverfahren für Ramie, Holzfaser u. dgl. 407; A. Bongiovanni: Hanfröstegruben und Malaria 408; J. Bendel: Vorrichtung zum Entrinden von Ramie; D. E. Radclyffe: Vorrichtung zum Entgummieren von Ramie, Rhea u. a. Bastfasern; F. Fuchs: Verfahren zur Gewinnung spinnbarer Fasern aus Schilf oder Binsen 408; O. John und H. Wollheim: Verfahren zur Aufschließung und Bleichung von Torffasern 409; J. H. Ashwell: Verfahren zur Behandlung von Garnen und anderen aus Zellstoff bestehenden Faserstoffen 410; C. Kellner: Vorrichtung zur Erzeugung spinnbarer rauhkantiger Faserbändchen; Kirchner: Herstellung von Papierstoffgarn; Kleinwerfers Söhne: Verfahren zum Mercerisieren von Baumwolle 410; H. Wichelhaus und W. Vieweg: Mercerisierung 411; H. Fischer: Seidenglanzprägung auf Baumwollgeweben 411; H. R. Müller: Vorrichtung zum Veredeln von Wirkware 411; A. Herzog: Mikroskopische Untersuchung melierter Fasern; A. Pinagel: Bestimmung des Baumwollgehaltes in halbwollenen Garnen und Geweben 411.

Bleicherei, Färberei, Zeugdruck 411; Patentierte Apparate; A. Walty: Vorrichtung zum Kochen baumwollener Gewebe 411; O. Schimmel & Cp., A. Schaefer u. a.: Waschmaschinen 412; L. Ph. Hemmer: Walzenwalke; A. Axmacher: Vorrichtung zum Bäuchen und Bleichen von Geweben *412; Herzfeld Söhne: Bleichen von Baumwollstoffen mit farbigen Kanten *413; R. Diederichs: Behandeln von Textilgut mit kreisender Flüssigkeit *414; E. Tobler: Vorrichtung zum Behandeln von Textilgut mit Flüssigkeiten 416; W. Fink: Vorrichtung zum Tränken von Gewebe, Papier u. a. Stoffen; Esser & Cp.: Zweizelliger Färbebottich *416; T. A. S. Wood: Vorrichtung zum Behandeln von Textilstoffen mit Flüssigkeiten 417; M. Evans: Vorrichtung zum Behandeln von Faserstoffen mit Flüssigkeiten innerhalb eines geschlossenen Flüssigkeitsbehälters *417; F. Werteker: Verschlußvorrichtung für Druck und Vakuumbehälter 418; M. Rovira: Verfahren zum Breitbleichen; C. G. Haubold jr.: Verfahren zum Breitbehandeln von Gewebe; E. A. F. Zillessen: Färbvorrichtung für Gewebe; Ph. Schneider: Vorrichtung zum Hindurchführen von Geweben; W. Peters: Breitfärbemaschine 418; L. Détré: Vorrichtung zum Behandeln von Faserstoffen unter Druck *419; Färberei- und Appreturgesellschaft: Schleudermaschine für Färbereien *420; Gebr. Heine: Schleuder zum Behandeln von Fasergut *420; Holle & Cp.: Vorrichtung zum Färben, Bleichen und Waschen von Textilstoffen 421; H. L'Huillier: Spulenhalter für Vorrichtungen zum Bleichen, Färben u. s. w. *421; Derselbe: Ausfüllstoff für das Färben von verpackten Spulen; O. Rothemann: Vorrichtung zum Färben und Bleichen von Kreuzspulen *422; H. Giesler: Verfahren zum Vorbereiten von Woll- und Halbwollgarnen in Kötzerform; Derselbe: Vorrichtung zur Behandlung von Wolle, Halbwolle, Garnen u. a. Textilgut *422; F. Scharmann: Vorrichtung zum Färben, Waschen u. s. w. von Textilgut 424; Gaydet et Fils: Kegelförmiger Bottich zum Behandeln von Garnen; F. J. Stone: Arbeitsgutbehälter für Färbvorrichtungen; M. Becke: Vorrichtung zur Herstellung quer abschattierter Färbungen im Klotzwege; C. Kübler: Vorrichtung zum Auftragen von Flüssigkeiten mittels Walzen auf eine Stoffbahn *424; Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning: Vorrichtung zum Zufüllen von Farben für Färbe- und Druckmaschinen *425; E. Rotzinger: Mehrfarbendruckmaschine 426; W. Pickup und W. Knobles: Walzendruckmaschine; F. Walton: Herstellungsverfahren für Walzen 426; W. Elbers:

Vorrichtung zum Appretieren von Gewebebahnen 426; C. G. Haubold jr.: Vorrichtung zum Geradeführen breitlaufender Gewebebahnen 427; W. Müller: Vorrichtung mit abhängig voneinander schwingenden Leit- und Breitstreckorganen; F. Reddaway: Quetschwalze; F. Haas: Gewebetrockenmaschine; M. Schewczik: Dampfheizvorrichtung zum Trocknen von Gewebebahnen; Rudolph & Kühne: Trockenvorrichtung für Garn 427; C. H. Vandamme: Trockenvorrichtung für Kettenschlichtmaschinen 427; Holle & Cp.: Trockenvorrichtung für geschlichtete Garne *428; M. Hölken: Vorrichtung zum Trocknen, Glätten und Bürsten von Strähngarnen *429. — Patentierte Verfahren 429; M. Haase: Alkalisuperoxydpatrone für Bleichzwecke *429; E. A. Closmann: Verfahren zum Abwaschbarmachen von gestärkten und geplätteten Wäschestücken 430; E. Callenberg: Entsäuern nitrierter Gewebe 430; J. H. Ashwell: Verfahren zur Behandlung von Garnen 431; R. Goldschmidt: Verfahren zur Herstellung leicht Flüssigkeit aufnehmender Gespinste 431; F. Blumenthal und J. Wolff: Verfahren zum Beizen von Wolle 432; H. Lange und R. Escales: Verfahren zum Niederschlagen von Chromoxyd auf tierische oder pflanzliche Fasern 432; A. Elhardt Söhne: Verfahren zum Beizen von Wolle 432; Akt.-Ges. für Anilinfabrikation: Verfahren zum Färben von Gespinsten u. s. w. aus Acetylcellulose mit Teerfarbstoffen 433; Badische Anilin- & Sodafabrik: Verfahren zum Fixieren des aus Methylanthrachinon bez. aus in der Seitenkette halogenisiertem Methylanthrachinon erhältlichen Kondensationsprodukts auf der Faser 433; Dieselbe: Verfahren zur Darstellung licht- und walkechter blauer bez. blauschwarzer Färbungen auf Wolle 434; Dieselbe: Desgl. 435; Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning: Verfahren zum Färben pflanzlicher Fasern, Gespinste, Gewebe u. dgl. mit Küpenfarbstoffen 435; Dieselben: Verfahren zur Herstellung von haltbaren, insbesondere für die Gärungsküpe geeigneten konzentrierten Indigweißpräparaten 437; Dieselben: Verfahren, Baumwolle in halbwollenen Waren mit Schwefelfarbstoffen zu färben 441; Kalle & Cp.: Verfahren der Entwickelung von Schwefelfarbstoffen mit Wasserstoffsuperoxyd 442; L. Casella & Cp.: Verfahren zum Färben mit Sulfinfarbstoffen 442; M. Lummerzheim: Nuancieren von Paraminbraunfärbungen 443; F. Erban: Verfahren zur Erzielung chlor- und bleichechter Färbungen mittels Indanthren 443; E. R. L. Blumer: Verfahren zur Herstellung unlöslicher Azofarbstoffe auf der Faser 444; C. E. Wild: Verfahren zum Anilinschwarzfärben 445; C. Feuerstein: Verfahren zur Herstellung eines leichtlöslichen Präparates zum Schwarzfärben tierischer Fasern 445; S. Kapff: Verfahren zum Durchfärben von dichten Geweben 446; Budde & Cp.: Herstellung mehrfarbiger Effekte auf im Stück gefärbten Geweben 446; P. P. Pemberg, A.-G.: Verfahren zur Erzeugung von Vigoureuxeffekten auf gemischten Geweben 447; Badische Anilin- & Sodafabrik: Verfahren zum Abziehen von Farbstoffen von gefärbten Textilfasern 448; Dieselbe: Verfahren zum Weiß- und Buntätzen gefärbter Böden 448; Dieselbe: Verfahren zum Ätzen gefärbter Textilfasern 450; Ges. für chemische Industrie: Darstellung eines haltbaren, für Buntätzzwecke geeigneten Hydrosulfitpräparates 452; P. Ribbert: Herstellung von Ätzreserven unter Küpenfarbstoffen 453; Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning: Verbesserung im Ätzen von Azofarbböden mit den Aldehyd- oder Ketonverbindungen von Hydrosulfiten und Sulfoxylaten 456; Dieselben: Verfahren zum Drucken von Indanthren und Flavanthren auf vegetabilische Faser 457; Dieselben: Herstellung von Weiß- und Buntätzen auf Färbungen von unlöslichen auf der Faser erzeugten Naphtholazofarbstoffen 458; C. Sünder: Verfahren zur Erzeugung von Weiß- und Buntätzeffekten 460; Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter Meer: Verfahren zum Drucken mit Schwefelfarbstoffen 460; Casella & Cp.: Verfahren zur Herstellung chinierter oder buntgemusterter Gewebe 461; Die-

selben: Verfahren zur Herstellung von leicht ätzbaren Naphthylamin-Bordeaux 462; Kalle & Cp.: Erzeugung roter Färbungen auf der Faser 462; L. Lilienfeld: Verfahren zur Herstellung von Pigmentdrucken und Pigmentüberzügen 463; J. Giehler: Verfahren zur Herstellung von Stoffmusterungen 464; E. Junginger: Verfahren zum Ölen gefärbter Baumwolle 464; E. Geisenberger: Dichtmachen von Geweben für Ballonhüllen 465; W. Elbers: Verfahren zum Imprägnieren von baumwollenen Stoffen; J. B. G. Bonnaud: Herstellung von wasserdichtem Stoff 465; A. de Laski: Herstellung eines luftdichten, besonders dauerhaften Gewebes 466; C. Blunk: Herstellung von Gas und Flüssigkeiten nicht durchlassenden Stoffen; J. Marti: Stoff zur Herstellung von Panzern, Transmissionsriemen u. s. w.; A. Homeyer: Herstellung eines Imprägniermittels zum Wasserdichtmachen 466; J. Kaufmann: Herstellung einer Imprägnierungsmasse 467. — Linoleum 467; A. Kronstein: Verfahren zur Herstellung von alkaliwiderstandsfähigem Linoleum 467; Rheinische Linoleumwerke Bedburg: Herstellung durchgemusterten Linoleums 467; Deutsche Linoleum- & Wachstuch-Comp.: Vorrichtung zur Herstellung von durchgehend holzmaserartig gemusterten Deckmassestücken aus Linoleummasse o. dgl. 468; P. Blaubach: Vorrichtung zum Füllen der zur Herstellung durchgemusterten Linoleums benutzten Auftragevorrichtung; E. Porten: Herstellung einer Deck- bez. Grundmasse für Linoleum u. dgl.; R. Holtkott: Kalander für Linkrusta; F. Franke: Verfahren zum Montieren von Druckformen aus Linoleum u. dgl.; A. Godfrey: Herstellung von holzartig geformtem Linoleum; L. W. Seeser: Belag für Fußböden 468. — Verfahren der Farbenfabriken 468; Akt.-Ges. für Anilinfabrikation: Schwefelgelb G extra 468; Casella & Cp.: Druckverfahren für Kunstwolle 469; Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp.: Echtlichtgelb RG 470; Katigentiefschwarz B 471; Algolrot B i. Tg.; Algolblau 3 G i. Tg. 471; Algolbraun B i. Tg. 472; Algolblau CF i. Tg. 472 u. 473; Diazogeranin B extra 473; Diazobrillantscharlach 5 BL extra 474; Alizarinastrol G; Alizarinrubinol R 474; Parabraun SC 475; Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning: Schwefelfarbstoffe für Druckzwecke 476; Thiogencyanin OD kons. 476; Thiogenblauätze auf Pararot 477; Thiogenblauätze auf Türkischrot; Thiogenschwarz auf Pararot; Thiogengelbätze; Färbungen auf baumwollehaltiger Kunstwolle 478; Alizaringelb KR Druckvorschriften 478; Amidoschwarz 10 BO, 3 B und T 479; Kalle & Cp.: Thioindigoscharlach R 480; Hydrosulfit-Färbeküpe 480; Vitriol-Färbeküpe 481. — Sonstige Verfahren 481; L. Vignon: Theorie der Färbung 481; W. Suida: Die Färbung tierischer Faserstoffe 481; H. Freundlich und G. Losev: Theorie des Färbens 483; Pellet und L. Grand: Desgl. 484; W. Suida: Das Verhalten von Kieselsäure und Silikaten gegen Farbstofflösungen; M. Minajeff: Das erhöhte Anfärben der mercerisierten Baumwolle 484; P. Heermann: Einfluß der Färbereiprozesse auf die Längenkontraktion des Seidenfadens 485; C. Seyferth, Kapff und K. Lengfeld: Die verschiedenen Schwarzfärbeverfahren auf Kammzug und ihre Einwirkung auf die Wollfaser 486; E. Jentsch: Die Faserschwächung beim Färben der Baumwollstückware mit Schwefelschwarz 486; E. Ristenpart: Salpetrigsäure haltiges Wasser für Färbereien 486; F. Erban und A. Mebus; Verwendung von Türkischrotölen und Seifen aus verschiedenen Fetten für die Färberei von Paranilinrot 487; W. Zänker und F. Eppendahl: Das Waschmittel „Ding an sich" 488; B. Wuth: Die Anwendung der Hydrosulfite in Bleicherei, Färberei und Druckerei; P. Heermann: Wasserfreies Chlorzinn; Richard und Santorini: Fixierung von Chromoxyd auf Baumwolle 488; F. Erban und A. Mebus: Einfluß der Halogen-, Wasserstoff- und Sauerstoffsäuren auf die Anilinschwarzbildung beim Oxydieren und Dämpfen 489; G. Rudolph: Katigenfarbstoffe zum Färben von tierischen Fasern 489; C. M. Whittaker: Das Färben halbwollener Stückware 490;

E. Böttiger und G. Petzold: Technisches Oxydationsschwarz; F. Erban und A. Mebus: Die Diazotierung des Paranitranilins als Sulfat; F. Erban: Die Verwendung von Indanthrenfarben 490; R. Wirther: Thioindigoscharlach R 491; Militärtuchfärberei 491; L. Lehmann: Desgl. 492; R. Haller: Fixierung von basischen Farbstoffen mit Metallcyaniden 493; P. Maguire: Ökonomie in der Indigofärberei; F. Berga: Indigo gegen Schwefelblau; O. Picquet: Die Herstellung chinierter Fäden 493; L. Baumann und G. Thesmar: Erzeugung von Changeant 493; K. Wander: Druck von Schwefelfarben 494; P. Wilhelm: Ätzen mit Hydrosulfit auf Naphthylaminbordeaux 494; Derselbe: Farbige Ätzen auf Naphthylamingranat 495; G. Stein: Buntätzen von gefärbten Halbwollstoffen; Derselbe: Hydrosulfitätzen auf Baumwolle und Wolle 495; K. Luck: Reduzierendes Ätzverfahren auf Färbungen von Thioindigorot und Indigoblau; L. Baumann, G. Thesmar und A. Hug: Weiße und mehrfarbige Ätzen auf Naphthylamingranat mittels Hydrosulfitformaldehyd; Rittermann und E. Felli: Ätzen von Naphthylamingranat 495; E. Podreschetnikoff: Bleichromatgelb auf Paranitranilinrot 496; A. Riebe: Moderner Halbwolldruck 496; F. Limmer und M. Rudeloff: Linoleumherstellung 497; A. Seyda: Die chemische Reinigung mit Benzin; R. Möhlau: Unterscheidung harter und weicher Kammgarne; W. Massot: Chemische Untersuchung von Appretur- und Schlichtemitteln; J. Schneider und G. Kunzl: Spinnfasern und Färbungen im Ultramikroskop 497; A. G. Green: Nachweis von Schwefelfarben auf Baumwolle 498; A. Peltzer: Nachweis von Farbstoffen auf der Faser 498.

Papier 498; J. Kitsée: Herstellung von Zellstoff aus zerkleinertem Holz 498; E. Morterud: Verfahren zur Wiedergewinnung von Gas und Wärme bei der Sulfitcellulosefabrikation; Derselbe: Zellstoffkocher; D. Nagy: Verfahren zum Aufschließen von Buchenholz 498; A. Müntzing: Herstellung von Zellstoff 499; R. Eichmann: Herstellung von Sulfitcellulose; C. Beadle: Baumwolle für Papierstoff; C. Franck: Bambus; E. Kirchner: Holzschliff; A. Monin: Füllmasse für die Papierherstellung; R. Naegeli und F. Driesens: Papierstoffholländer; F. Neubert: Schleudersortierer für Holzstoff 499; E. Kolb: Herstellung weißer Druckpapiere aus braunem Holzschliff 500; L. K. Böhm: Verfahren zum Bleichen von Strohstoff; J. Nussbaum und W. Ebert: Chlorbleiche; W. Ebert: Das Bleichen von Braunschliff; C. G. Schwalbe: Zellstoffbleiche 500; Derselbe: Verfahren zum Färben und Bedrucken von Papier 501; Derselbe: Herstellung licht- und wasserechter gefärbter Papiere 502; Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning: Verfahren zum Färben der Papiermasse im Holländer; R. Schmiedel: Verfahren zum Hervorrufen dunkler Farbentöne aus der Grundfarbe; G. F. Steiner: Farbverteiler 502; F. Dobler: Vorrichtung für Papiermaschinen zum Imprägnieren der Papierbahn; A. Klein: Verfahren zum Beschweren u. s. w. von Papier; Th. Fritsch: Verfahren, Papier gegen mechanische Einflüsse widerstandsfähig zu machen; G. Sachsenröder: Verfahren zur Herstellung von lederartigem Papier; W. Horn: Verfahren zur Herstellung eines wasser-, fett- und luftdichten Stoffes; A. Kumpfmiller: Reinigung von Sulfitablauge 503; Österreichischer Verein für Cellulosefabrikation: Verfahren zum mechanischen Reinigen von Industriewasser 504; M. Erfurt: Verfahren zur direkten und selbsttätigen Nutzbarmachung der Abwässer der Papiermaschine 504; L. Kollmann: Mineralsäure im Papier 505; C. Beadle: Nachweis von Harz; W. Herzberg: Gewichtsspielraum bei Zeichenpapier; G. Dalén: Flecke im Papier; C. Bartsch: Untersuchung von Pergamentpapier; Derselbe: Chlormagnesiumhaltige Pergamentpapiere 505; W. Herzberg: Widerstand gegen Falzen 506; Derselbe: Zukunft unserer Druckwerke; Derselbe: Schreibmaschinen-Durchschlagspapier; J. Rothe und F. W. Hinrichsen: Untersuchung von Eisengallustinten; A. S. Wheeler, E. Grandmougin und

C. F. Cross: Farbenreaktion der Lignocellulosen; W. Vieweg und O. Miller: Die Einwirkung kalter Natronlaugen auf Cellulose 506; H. Ditz: Die Einwirkung von Ammoniumpersulfatlösungen auf Cellulose 507; B. Tollens: Pentosen und Pentosane 507. — Photographie 507; Y. Schwarz: Verfahren zur Vorbereitung von Papier für die Aufnahme von photographischer Silberemulsion 507; Derselbe: Herstellung einer Silberphosphatemulsion; E. Mertens: Vorpräparierverfahren für mit photogr. Emulsion zu überziehendem, nicht gestrichenem Papier; Fritzsche & Cp.: Photogr. Entwickler; B. Szilard: Zusatzmittel für alkalische Entwickler; W. Kelly: Photogr. Entwickler; L. Lederer: Herstellung von photogr. Emulsionen; Lumière et ses Fils: Photogr. Halogensilbersalz-Auskopierpapier 507; Akt.-Ges. für Anilinfabrikation: Verfahren zum Entwickeln des photogr. Bildes 508; H. J. Mallabar: Entwicklerflüssigkeit; E. Mertens: Photogr. Aufnahmeverfahren; Neue Photographische Gesellschaft: Photogr. Pigmentpapier; Dieselbe: Überführungsverfahren für Bilder; Dieselbe: Verfahren zur Herstellung katatypischer Bilder *508; Dieselbe: Verfahren zum Umwandeln von nicht katalysierenden bez. bei der Katalyse nicht haltbaren Platinbildern 509; F. Michel: Alkalichlorid und freie Säure enthaltendes Platintonbad; S. Herzberg: Herstellung von photogr. Silberbildern; A. Traube: Umwandlung von Silberbildern in reine Farbstoffbilder; Allgemeine Industrieges.: Verfahren zur photogr. Herstellung von Mustern auf Unterlagen; C. Pietzner: Herstellung von photogr. Kombinationsnegativen 509; C. S. Poulsen: Goldhaltiges selbsttonendes Auskopierpapier 510; P. Makeef: Apparat zur Herstellung abgetönter Photographien; Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning: Herstellung von Dreifarbenphotographien; F. Stolze: Übereinander liegende Negativschichten für gleichzeitige Dreifarbenphotographie; C. Brasseur: Verfahren zum Übereinanderschichten von Farbgelatineschichten zur Herstellung von Mehrfarbenphotographien 510; C. J. Drac: Farbenphotographie 511; J. H. Smith: Aufnahmeplatten für die Dreifarbenphotographie; Deutsche Raster-Ges.: Verfahren zur Herstellung von Autotypie-Rastern; G. Rothgießer: Verfahren zur Herstellung durchscheinender farbiger Photographien; A. Dillmann: Verfahren zum Einätzen von lichtempfindlichen Asphaltschichten kopierten photogr. Bildern in die Unterlage 511; R. Leth: Verfahren zur Wiedergabe von Bildern auf telegraphischem Wege 512; A. Korn: Das Verfahren der elektrischen Fernphotographie oder Bildertelegraphie 512.

V. Gruppe.

Sonstige organisch-chemische Industrie.

(Seite 514 bis 579.)

Fette und Schmiermittel 514; H. Kirchner: Verfahren zur Wiedergewinnung von Lösungsmitteln bei der Extraktion fetthaltiger Stoffe 514; H. Breda: Verfahren zur Extraktion von Fetten 514; Konsortium für elektrochemische Industrie in Nürnberg: Lösungs- und Extraktionsmittel 515; Chemische Fabrik Griesheim-Elektron: Die Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff 516; F. Otte: Fettabscheider *517; C. L. Parsons: Walkerde zum Bleichen von Ölen 518; R. Krzizan: Himbeerkernöl; V. J. Meyer: Baumwollsamenöl; C. L. Reimer: Das Vorkommen von Dierucin im Rüböl; J. Freundlich: Rohprotein in Cocosölen; P. Pastrovich: Canariumfett; K. Wedemeyer: Njave-Butter 518; O. Sachs: Tengkawangfett 519; Karitébutter; J. Lifschütz: Verfahren zur Herstellung von Fettmischungen 519; Norddeutsche Wollkämmerei & Kamm-

garnspinnerei: Desgl. 520; K. Siemsen: Verfahren zur Darstellung von Emulsionen aus Fettstoffen 520; J. P. van der Ploeg: Verfahren zur Herstellung wässeriger Emulsionen von schweren Kohlenwasserstoffen u. dgl. 521; C. Koettnitz: Verfahren zur Abscheidung von Asphalt und asphaltartigen Stoffen aus Mineralölen und Mineralölrückständen 521; D. Holde: Herstellungsverfahren für in Benzin lösliche Schmieröle 522; K. v. Koeppel: Verfahren zur Herstellung eines Schmiermittels aus Graphit und Mineralölen 523; E. G. Acheson: Verfahren zur Überführung von fettigem Graphit in eine mit Wasser und Öl gut mischbare Form 523; W. H. Knowles und L. Chapman: Verfahren zur Herstellung eines Schmiermittels für die inneren Teile von Kondensations-Dampfmaschinen 524; Societa per L'utilizzazione del Ricuperator d'Olio Camiz-Gobba: Vorrichtung zur Wiedergewinnung des Schmieröles aus dem Bilgenwasser 524; D. Holde und R. Eickmann: Verharzte Produkte in Mineralölen 525; Utz: Zinnchlorür als Reagens bei der Untersuchung von Fetten und Ölen 525; A. Lauffs und J. Huismann: Einfluß der Ranzidität auf die Baudouinsche Sesamölreaktion; Holde: Bestimmung der Verseifungszahl; H. Schicht, K. Halpern und G. Meyer: Bestimmung der unverseifbaren Bestandteile in Fetten 525; W. Normann: Versuche zur Molekularbestimmung von Fetten und Ölen 526; W. Fahrion: Fettanalyse; E. Richter: Die Maumenésche Probe und die Jodzahlen einiger Öle; Aufhäuser: Bestimmung der spez. Wärme von Öl auf elektrischem Wege; M. Siegfeld: Die Polenskesche Zahl zum Nachweis von Cocosfett; R. Cohn: Die Aussalzung der Cocosfettseifen zum Nachweis von Cocosfett 526; O. Sachs und G. Fendler: Die Beurteilung gelbgefärbter Cocosfette 527; L. Paulmyer: Cocosfettsäuren; G. Buchner: Die Verseifung des Bienenwachses; R. Berg und K. Dieterich: Untersuchung des Bienenwachses; Henseval und J. Huwart: Untersuchung der Fischlebertrane; F. Graefe: Die Valentasche Reaktion; H. Milrath: Rüböl; K. Stolzenburg: Die technische Prüfung der Schmieröle; J. Marcusson: Die Bestimmung des Flammpunktes im offenen Tiegel 527; J. Marcusson: Die Ursache der optischen Aktivität des Erdöles 528; L. Singer: Die Vereinheitlichung der Untersuchungsmethoden; Zähigkeitsmesser 528; Zolltechnische Untersuchungsvorschriften für verschiedene Fette, Öle, Mineralöle u. s. w. 529.

Fettsäuren, Seife, Glycerin 531; Vereinigte chemische Werke, A.-G.: Neuerung in dem Verfahren zur Spaltung von Fettsäureestern in Fettsäuren und Alkohole 531; M. Nicloux: Verfahren zur Gewinnung von für die Verseifung von Ölen und Fetten, sowie für andere Zwecke verwendbarem Protoplasma aus Ricinussamen 532; Derselbe: Desgl. 532; H. Mastbaum: Fettspaltendes Enzym in der Kolanuß 533; F. Lanza: Verfahren zur Zerlegung des aus Fetten und fetten Ölen gewonnenen Fettsäuregemisches in Ölsäure und feste Fettsäuren 534; Chemische Werke Hansa: Darstellung von Amiden der höheren Fettsäuren *534; O. Unglaub: Vorrichtung zum Destillieren von Glycerin u. dgl. *535; Milwaukee Evaporator Company: Verdampfer für Glycerin, Seifenabfalllaugen o. dgl. *537; E. Fischer: Vorrichtung zur Herstellung von Harzseife 539; S. Berliner: Verfahren zur Herstellung von desinfizierenden Seifen; P. Krebitz: Verfahren zur Umsetzung von Kalkseife in Natron- oder Kaliseife 539; Kessler & Cp.: Herstellung von Teerseife 540; Chemische Werke vorm. Zerbe: Verfahren zur Herstellung einer Seife gegen Bleivergiftung o. dgl. 540; Rohland und E. Fischer: Seifenbildung; J. Lewkowitsch: Die Konstitution der Seife 540; J. Marcusson: Theorie der Verseifung 544; A. Haller: Verfahren zum Verseifen von Fetten; Das Bleichen und die Verarbeitung dunkler Fettrohstoffe zu hellen Seifen; F. Magnin: Erdölseife; W. Fahrion: Analyse von Seife; C. Huggenberg: Bestimmung der Stärke in Seife; K. Braun: Bestimmung von Wasserglas in Seife; A. Goske: Bestimmung der Fettsäuren in Seife 544.

Firnisse, Anstriche, Harze u. dgl. 544; W. Leppert: Das Kochen von trocknenden Ölen 544; M. Herisson: Ölfarben 545; A. Wilkening: Herstellung eines Leinölersatzes; F. Wachendorf: Herstellung von nicht nachklebenden Anstrichmitteln; A. Brunstein: Anstrichmasse; P. Horn: Schiffsanstrichmasse; E. C. L. Kressel: Herstellung von Kalkfarben 545; R. Plönnis: Wetterfeste Anstrichfarben 546; K. Lupus: Herstellung eines Bindemittels für Künstlerfarben; Schmincke & Cp.: Herstellung von Wasserfarben; E. Klusek: Verdünnungsmittel für käufliche Steindruckfarbe; Internationales Elektro-Lack-Werk: Verfahren zum Lackefiltrieren 546; A. Eibner: Verwendung von Teerfarbstoffen in der Anstrichtechnik 547; L. E. Andés: Bestimmung der Konsistenz von Lacken 551; Utz: Das spez. Gewicht des Leinöles; R. Majima: Japanischer Lack; G. Elkeles und E. Klie: Umwandlung von Harzen in für Polier-, Lackier- und andere Zwecke geeignete, schellackähnliche Produkte; Fabriques de produits de chimie organique de laire: Darstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolalkoholen als Ersatz für natürliche Harze und Lacke 551; G. Orloff: Verfahren zur Darstellung harzartiger Körper 552; L. E. Andés: Mastixharz 553; A. Tschirch und M. Wolff: Abietinsäure im Harzöl; F. Koritschoner: Abietinsäure; W. Fahrion: Autoxydation des Kolophoniums; Welwart: Verfälschung von Schellack; H. Endemann: Untersuchung von Schellack; A. Tschirch und A. Dubose: Kopale; H. Cristen: Herstellung einer wetterbeständigen, feuersicheren Dachpappe; Nebeling & Cp.: Vorrichtung zum Imprägnieren von Dachpappe 553; W. Herzberg: Rohpappen für die Dachpappenfabrikation 554.

Kautschuk 554; Manihot-Anzapfungen 554; A. Zimmermann: Kautschukgewinnung in Afrika; Kautschukgewinnung in den deutschen Kolonien; F. Ranninger: Kautschukplantagen in Ostafrika 554; D. Spence: Latex von Funtumia elastica 555; R. Ditmar: Oxydation von Kautschuk; Derselbe: Einfluß des Waschwassers auf Kautschuk; D. Sandmann: Gewinnung von Kautschuk, Guttapercha und Balata; B. Grätz: Reinigen von Rohkautschuk; F. Gebauer: Doppelwandiger Vulkanisierkessel 555; H. Bubenheim: Trocknen von Kautschuk 556; B. Roux: Vorrichtung zur Herstellung von Schläuchen; L. Morisse: Herstellung geformter Gegenstände aus Kautschuk, Guttapercha oder Balata; A. S. Bowley: Herstellung kalt vulkanisierter Gegenstände aus Kautschuk; Zühl & Eisemann: Regenerieren von Kautschuk; J. Neilson: Regenerieren von Gummiabfällen; L. T. Petersen: Verfahren zum Entfernen von Gewebefasern aus zu regenerierenden Kautschukabfällen; S. Axelrod: Herstellung von Kautschukwaren 556; T. H. B. Gayner: Verfahren, um Luftreifen und andere elastische Kautschukgegenstände luftdicht zu machen 557; J. P. Crane: Metallisch elastischer Stoff; R. Ditmar: Einfluß von Bariumsulfat auf die Dampfdruckvulkanisation des Kautschuks; Derselbe: Vulkanisation verschiedener Kautschuksorten 557; C. Harries: Kautschuk 558; O. Gottlob: Einwirkung der salpetrigen Säure auf Kautschukarten; P. Alexander: Die Nitrosite des Kautschuks 558; F. Frank: Harzgehalt des Rohkautschuks; R. Ditmar: Mikroskopische Analyse von Kautschuk; T. Budde: Die Wertbestimmung von vulkanisiertem Kautschuk 559; P. Breuil: Mineralzusätze in Kautschukmischungen 560; D. Spence: Die Albane von Ficus Vogelii; H. R. Müller: Verfahren zur Erzielung eines weichen Griffes; R. Ditmar: Regenerierung von Kautschuk; O. Dinglinger: Handelsfaktisse; R. Köster: Herstellung eines als Gummiersatz geeigneten Stoffes 560; L. Stern: Herstellung eines Fischbeinersatzes aus Kautschuk 561; A. Bourdes: Verfahren zur Gewinnung von Grasgummi 561.

Celluloid u. dergl. 561; K. Standfuß: Herstellung von Celluloidkörpern 561; J. M. Torgue: Maschine zur Herstellung von Kämmen aus Celluloid 561; H. W. Cave-Browne-Cave: Celluloid plastisch machen 561; G. Gérard: Verarbeitung von Celluloidabfällen 561; Badische Anilin & Soda-

fabrik: Darstellung celluloidähnlicher Massen 562; Dieselbe: Desgl.; Zühl & Eisemann: Desgl.; C. Claessen: Desgl.; Rheinische Gummi- und Celluloid-Fabrik: Desgl.; Basler & Cp.: Desgl.; L. Lederer: Herstellung geformter Celluloseverbindungen; Derselbe: Herstellung hornartiger Substanzen 562; Société française de la Viscose: Herstellung plastischer Massen aus Cellulosexanthogenat 563; L. Collardon: Herstellung einer plastischen Masse; R. Desgeorge: Verfahren zur Nachbildung von Naturmustern; H. Cathelineau und A. Fleury: Herstellung eines plastischen Produktes; J. Hofmeier: Herstellung hornartiger, plastischer Massen; L. Sarason: Verfahren zur Bearbeitung von Kleberverbindungen; J. R. Hunter: Herstellung einer plastischen Masse 563; H. Pflüger: Desgl. 564; F. Schnell: Desgl.; E. Meier-Zimmerli: Herstellung einer Isoliermasse; Rhadoonitwerke: Herstellung plastischer Massen aus Torf; H. M. Sciple: Formmasse aus Sand, Leinöl und einem Kohlenwasserstoffe; R. de Chazelles: Verfahren zur Herstellung eines Glasersatzes 564.

Gerberei, Leim 564; J. Paessler: Die Bedeutung der deutschen Schutzgebiete als Gerbmittelproduzenten 564; A. F. Diehl: Anfeuchte- und Mischapparat für fein gemahlene Gerbmittel 565; W. Eitner: Verschnittene Extrakte, bes. Mangroveextrakt 566; M. Nierenstein: Konstitution des Tannins; H. G. Bennett: Normal-Hautpulver für Gerbstoffanalysen; H. R. Procter und H. G. Bennett: Gerbmittelanalyse; H. R. Procter: Gerbstoffanalyse 566; Earp und Bennett: Desgl. 567; W. Wislicenus: Gerbmitteluntersuchung; J. Paessler, W. Appelius, N. C. Reed, J. G. Parker und G. Herrenschmidt: Beurteilung von Gerbmitteln; F. K. Kopecky; Bestimmung der Basizität der Chrombrühen; W. Appelius: Desgl.; Stiasny: Untersuchung von Einbad-Chrombrühen; F. K. Kopecky: Theorie der Gerberei 567; F. Jean und C. Frabot: Die Wirkung von Formaldehyd auf Gerbstoffe 567; M. Nierenstein: Chemismus der Lederbildung 568; Xylander: Desinfektion milzbrandiger Häute 568; A. Weinschenk: Verfahren zum Entkalken von Häuten; F. J. Oakes: Desgl. 568; A. Weinschenk: Verfahren zum Gerben von Häuten und Fellen 569; M. Schmalfeldt: Grubengerbung 570; Boehringer Sohn: Verfahren zum Gerben von Häuten und Fellen mittels Chromsalzen 570; Bocciardo & Cp.: Schnellgerbverfahren 571; A. Wünsch: Entleerungsvorrichtung für Gerb- und Färbefässer; W. R. Smith: Antrieb für Gerbertrommeln; C. J. Glasel: Gerbfaß; A. H. Kehrhahn: Werkzeugwalze für Gerbereimaschinen; W. Eitner: Chromgerberei; Paessler: Reißfestigkeit von Chromledern; Kauschke: Entsäuerung des Chromleders 571; J. B. Granjon: Herstellung von künstlichem Leder 572; E. Laurent: Herstellung lederner Schutzhüllen; Wirz & Kathrein: Vorrichtung zum Färben von Leder; A. Dulac, R. Rieder, Rigaud Frères & Cp. und Ch. Richard: Maschinen zum Färben von Häuten und Leder; H. Neumann: Aufbereitungsverfahren für die Oberfläche von Leder zur Aufnahme von Farbe 572; W. Epstein: Verfahren zur Erzeugung von Anilinschwarz auf Chromleder 573; Ch. Reinhold: Herstellung eines pulverförmigen, gebrauchsfertigen Lederfärbemittels 573; J. Kjeldsen: Verfahren zur Reinigung bez. zum Färben von Glacéhandschuhen 574; Akt.-Ges. für Anilinfabrikation: Färben von Haaren 574; Dieselbe: Desgl. 575; Dieselbe: Verfahren zum Färben von Haaren, Pelzen u. dergl. 575; Dieselbe: Verfahren zum Färben von Pelzwerk 576; Dieselbe: Verfahren zum Färben von Pelzen, Federn u. dgl. — Leim 576; M. Siegfried: Reinigen von Knochen für die Leimfabrikation 576; Derselbe: Verfahren zur Reinigung von Gelatine; O. Schneider: Verfahren zur Herstellung von Leim; Derselbe: Vorrichtung zur Leimgewinnung 576; Badische Anilin- & Sodafabrik: Verfahren zum Leimbleichen 577; O. Koepff: Gelatinetafelnherstellung; J. Fels: Wasserbestimmung im Leim; V. Cambon, S. Küttner und C. Ulrich: Leimuntersuchung; E. Halla: Leimbeurteilung; Société Française la Norgine:

Verfahren zur Darstellung eines trockenen, neutralen, wasserlöslichen Klebmittels aus Tangsäure; O. Schmidt: Vorrichtung, um leichtschäumende Massen, insbes. Harz zur Harzleimbereitung zu kochen 577.

Holzkonservierung 578; G. Conti-Vecchi: Verfahren zum Imprägnieren von Hölzern 578; G. Deditius: Desgl.; Holzwarenfabrik Rexroth-Lynen; Verfahren zum Imprägnieren der einheimischen Laub- und Nadelhölzer mit Paraffin, Wachs, Terpentinöl, Harzen o. dergl. 578; Berlin-Anhaltische Maschinenbau-A.-G.: Verfahren zum Imprägnieren von Holz mit Teeröl, G. Rütgers: Verfahren zur Holztränkung; O. Heise: Imprägnieren von Holz 578; Hülsberg & Cp.: Verfahren zur Verhütung der Entzündungsgefahr beim Imprägnieren von Holz o. dergl. 579; R. Schubert: Verfahren zum Imprägnieren und Wasserdichtmachen von Hölzern; A. Poulsen: Verfahren, Holzschwellen u. dergl. vor Feuchtigkeit zu schützen; W. Zimmermann: Verfahren zur Erzeugung lichtechter Farben auf Holz 579.

Neue Bücher 580; M. Bottler: Harze und Harzindustrie 580; E. Eger: Seifenindustrie; Emil Fischer: Untersuchungen in der Puringruppe; F. Fischer: Die Industrie Deutschlands; S. Fränkel: Deskriptive Biochemie; G. v. Georgievics: Lehrbuch der Farbenchemie; Chr. Grotewald: Die Zuckerindustrie; P. Heermann: Färbereichemische Untersuchungen; A. Heil und W. Esch: Handbuch der Gummiwarenfabrikation; C. Heine: Die Baumwolle 580; H. Hildebrandt: Neuere Arzneimittel 581; G. Heinzelmann: Jahrbuch des Vereins der Spiritusfabrikanten in Deutschland; M. Delbrück und W. Rommel: Jahrbuch der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin; A. Klöcker: Die Gärungsorganismen; B. Lach: Die Gewinnung und Verarbeitung des Glycerins; F. Lafar: Handbuch der technischen Mykologie; F. Merklen und F. Goldschmidt: Die Kernseifen; H. Miehe: Bakterien; F. Neumann: Unsere Kenntnisse von Atmung, Zuckerverlust und Haltbarkeit der Zuckerrüben; F. Rothenbach: Die Untersuchungsmethoden und Organismen des Gärungsessigs; J. Schmidt: Synthetisch-organische Chemie der Neuzeit 581; H. Schultze: Die Entwickelung der chemischen Industrie in Deutschland 582; C. G. Schwalbe: Neuere Färbetheorien; J. Spennrath: Materiallehre für die Textilindustrie; C. Stiepel: Die Grundzüge der allgemeinen Chemie; F. Stockhausen: Ökologie; E. Struve: Der Verbrauch alkoholischer Getränke in den Haupt-Kulturländern; K. Süvern: Die künstliche Seide; L. Thiele: Die Fabrikation von Leim und Gelatine 582.

Autoren-Register 583.

Sach-Register 598.

Verzeichnis der Deutschen Reichspatente 607.

Kurze Bezeichnungen der benutzten Zeitschriften.

Acetylen (Halle)	*Acetyl.*
Analyst (The) (London)	*Anal.*
Annalen der Landwirtschaft	*Ann. Landw.*
— der Physik und Chemie (Wiedemann)	*Ann. Phys.*
— für Gewerbe und Bauwesen (Glaser)	*Ann. Glaser*
Annales agronomiques	*Ann. agr.*
— de Chimie et de Physique	*Ann. chim.*
— des Mines (Paris)	*Ann. min.*
— industrielles (Paris)	*Ann. ind.*
Apothekerzeitung (Berlin)	*Apoth.*
Archiv der Pharmazie	*Arch. Pharm.*
— für Hygiene	*Arch. Hygiene*
Baumaterialienkunde (Stuttgart)	*Baumat.*
Bayrisches Industrie- und Gewerbeblatt (München)	*Bayer. Ind.*
Berg- und hüttenmännisches Jahrbuch (Wien)	*Bergh. J.*
Berg- und hüttenmännische Rundschau (Kattowitz)	*Berg. Rundsch.*
Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft	*Ber. deutsch.*
Bitumen (Wiesbaden)	*Bitum.*
Blätter für Zuckerrübenbau (Berlin)	*Bl. Zucker.*
Böhmische Bierbrauer (Der)	*Böhm. Bier.*
Braunkohle (Die)	*Braunk.*
Bulletin de l'Association belge des chimistes	*Bull. Assoc.*
— de la Société chimique de Paris	*Bull. chim.*
— - - - d'encouragement (Paris)	*Bull. encourag.*
— - - - ind. de Mulhouse	*Bull. Mulh.*
— - - - ind. de Rouen	*Bull. Rouen.*
— - - station agricole exp. de Gembloux.	*Bull. Gembl.*
Bulletinul Soc. de Sciinte Fizice Bucuresci	*Bull. Fizice.*
Caoutchouc (le) et la Guttapercha	*Caoutchouc*
Centralblatt für Bakteriologie, 2. Abteil.	*Centr. Bakt.*
— für die Textilindustrie (Berlin)	*Centr. Text.*
— für Zuckerindustrie	*Centr. Zucker.*
Chemical News (The) (London)	*Chem. N.*
Chemikerzeitung (Cöthen)	*Chemzg.*
Chemische Industrie (Die)	*Chem. Ind.*
Chemische Revue	*Chem. Rev.*
Comptes rendus (Paris)	*C. r.*
Comptes rendus de la Société de l'industrie minérale (St. Etienne)	*C. miner.*
Corps gras industriels (Les)	*Corps gras*
Deutsche Bierbrauer (Der)	*D. Bierbr.*
— Chemikerzeitung	*D. Chemzg.*
— Gerberzeitung (Berlin)	*D. Gerberzg.*
— Kohlenzeitung	*D. Kohlen.*
— Zuckerindustrie (Die) (Berlin)	*D. Zucker.*
Deutschlands Kali-Industrie	*D. Kali.*

Dinglers polytechnisches Journal	*Dingl.*
Electrician (London)	*Electric.*
Electrical Review (London)	*Electr. Rev.*
— World (New York)	*Electr. World*
Electrochemical and Metallurgical Industry (New York)	*Elektr. Ind.*
Elektrochemische Zeitschrift	*Elektrochem.*
Elektrotechnisches Echo	*Elektr. Echo.*
Elektrotechnische Zeitschrift (Berlin)	*Elektrotechn.*
Engineer (London)	*Engineer*
Engineering (London)	*Engineering*
— and Mining Journal (New York)	*Eng. Min.*
Färberzeitung	*Färbz.*
Fischers Jahresbericht ü. d. Leistungen d. chem. Technologie	*J.*
Gambrinus (Wien)	*Gambr.*
Gasmotorentechnik (Berlin)	*Gasmot.*
Gastechniker (Wien)	*Gastechn.*
Gasworld (The) (London)	*Gasw.*
Gazzetta chimica italiana	*Gazz. ital.*
Génie civil (Le) (Paris)	*Génie*
Gerber (Der) (Wien)	*Gerber*
Gerberzeitung (Allgemeine) (Wien)	*Gerberzg.*
Gesundheitsingenieur (München)	*Gesundh.*
Gießereizeitung	*Gießerz.*
Glückauf (Essen)	*Glf.*
Gummizeitung	*Gummizg.*
Hopfenlaube (Die)	*Hopfenl.*
Hopfenzeitung (Allgemeine)	*Hopfzg.*
Hydrotekt (Der) (Berlin)	*Hydr.*
Industrie électrique (Paris)	*Ind. électr.*
Industries & Iron (London)	*Industries.*
Iron Age (The) (New-York)	*Ironag.*
Iron and Steel Magazine (The)	*Ironsteel*
Jern-Kontorets Annaler (Stockholm)	*Jernk.*
Journal für Gasbeleuchtung	*J. Gasbel.*
— Gaslight	*J. Gaslight.*
— für Landwirtschaft	*J. Landw.*
— für praktische Chemie	*J. prakt.*
— des fabricants de sucre et des destillateurs	*J. sucre.*
— de pharmacie et de chimie	*J. pharm.*
— der russisch phys.-chemischen Gesellschaft	*J. russ.*
— of the American Chemical Society (Easton)	*J. Amer.*
— of the Chemical and Metallurgical Society of South Africa (Johannesburg)	*J. Metall.*
— of the Chemical Society	*J. Soc.*
— of the Franklin Institute (Philadelphia)	*J. Frankl.*
— of the Society of Arts	*J. Arts*
— of the Society of Chemical Industry (London)	*J. Chemical*
— of the Society of Dyers and Colourists	*J. Colour.*
— of the Iron and Steel Institute	*J. Iron*
Kali (Halle)	*Kali*
Kohle und Erz (Kattowitz)	*Kohle*
Landwirtschaftliche Jahrbücher (Berlin)	*Landw. Jahrb.*
— Versuchsstation (Die)	*Landw. Vers.*
Ledermarkt Collegium (Frankfurt)	*Leder. Coll.*
Liebigs Annalen der Chemie	*Lieb. Ann.*
Metallotechnische Revue (Berlin)	*Metall. Rev.*
Metallurgie (Halle)	*Metall.*

Milchzeitung	*Milchzg.*
Mining Magazine	*Min. Mag.*
Mitteilungen a. d. Kgl. Materialprüfungsamt zu Groß-Lichterfelde	*M. Materialpr.*
— des bayrischen Gewerbemuseums	*M. bayer. G.*
— der Österr. Versuchsstation f. Brauerei in Wien	*M. Brauer.*
— des Technologischen Gewerbemuseums (Wien)	*M. Wien.*
Monatshefte für Chemie	*Monat. Chem.*
Monatsschrift für Textilindustrie (Leipziger)	*M. Textil.*
Moniteur scientifique (Paris)	*Mon. sc.*
Montan-Industrie-Zeitung (Ungarische)	*Montan.*
Österreichs Wollen- und Leinenindustrie (Reichenberg)	*Österr. Woll.*
Österreichische Chemikerzeitung (Wien)	*Österr. Chemzg.*
— Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen	*Österr. Bergh.*
Österreichisch-Ungar. Zeitschrift für Zuckerindustrie (Wien)	*Österr. Zucker.*
Papierzeitung (Berlin)	*Papierzg.*
Petroleum	*Petrol.*
Pharmazeutische Centralhalle	*Ph. Centrh.*
— Zeitung (Berlin)	*Pharmzg.*
Philippine Journal of Science, Manila	*Philippine J.*
Physikalische Zeitschrift	*Phys. Zft.*
Polytechnisches Centralblatt (Berlin)	*Pol. C.*
Proceedings of the Royal Society (London)	*Proc.*
Protokolle des Petersburger polytechnischen Vereins	*Prot. Petersb.*
Revue générale de Chimie pure et appliquée	*Rev. Chim.*
— de Metallurgie	*Rev. Met.*
— universelle des Mines (Lüttich)	*Rev. univ.*
Rigasche Industriezeitung	*Riga Indzg.*
School of Mines Quarterly	*School Min.*
Schweizerische elektrotechnische Zeitschrift	*Schweiz. elektr.*
Seifenfabrikant (Der) (Berlin)	*Seifenf.*
Société industrielle du Nord de la France	*Soc. France*
Sprechsaal (Der)	*Sprechs.*
Stahl und Eisen (Düsseldorf)	*Stahleisen*
Stazioni sperimentali agrarie italiane (Rom)	*Staz. ital.*
Stevens Indicator (The) (Hoboken)	*Stevens*
Sucrerie indigène (La)	*Sucr. ind.*
— belge	*Sucr. belg.*
Sugar cane	*Sugar*
Tageszeitung für Brauerei (Berlin)	*Tagztg.*
Technische Blätter (Prag)	*Techn. Bl.*
Technologiste (Le)	*Technol.*
Technology Quarterly (Boston)	*Techn. Q.*
Teknisk Tidskrift	*Tekn. Tids.*
Textil (Berlin)	*Textil*
Textil- und Färbereizeitung (Berlin)	*Textilztg.*
Textile Colorist (Philadelphia)	*Text. Color.*
— Manufacturer	*Text. Man.*
Tonindustriezeitung	*Tonzg.*
Transactions of the American Inst. of Mining Engineers	*Transact. Min.*
— American Elektrochemical Society (Philadelphia)	*Transact. Elektr.*
Trudy bak. otd. imp. russk. techn. obschtsch	*Trudy russk.*
Verhandlungen des Vereins zur Beförderung d. Gewerbfleißes	*Verh. Gewerbfl.*
Veröffentlichungen des Kaiserl. Gesundheitsamtes	*Ver. Gesundh.*
Vierteljahrsschrift (Deutsche) für öffentliche Gesundheitspflege	*V. öffent.*
Wasser (Das)	*Wasser.*
Weinlaube (Die)	*Weinlaube*
Western Brewer (The) (Chicago)	*West. Br.*

Wochenblatt für Papierfabrikation (Bieberach)		*W. Papier.*
Wochenschrift für Brauerei		*W. Brauer.*
Zeitschrift für angewandte Chemie		*Z. angew.*
—	- analytische Chemie	*Z. anal.*
—	- anorganische Chemie	*Z. anorg.*
—	- das Berg-, Hütten- und Salinenwesen	*Z. Bergh.*
—	- Biologie	*Z. Biol.*
—	- das gesamte Brauwesen	*Z. Brauw.*
—	- Calciumcarbidfabrikation u. Acetylenbeleuchtung	*Z. Carbid.*
—	- Chemie und Industrie der Kolloide	*Z. Kolloid.*
—	- physikalische Chemie	*Z. physik.*
—	- physiologische Chemie	*Z. physiol.*
—	- Gewerbe-Hygiene (Wien)	*Z. Gewerbe.*
—	- Hygiene	*Z. Hyg.*
—	- angewandte Mikroskopie	*Z. Mikrosk.*
—	- öffentliche Chemie	*Z. öffentl.*
—	- Farbenindustrie (Berlin)	*Z. Farben.*
—	- Spiritusindustrie	*Z. Spirit.*
—	- Zuckerindustrie in Böhmen	*Z. Böhmen*
—	des Vereins für die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches	*Z. Zucker.*
—	(allgemeine) für Bierbrauerei und Malzfabrikation	*Z. Bierbr.*
—	für die gesamte Kälteindustrie	*Z. Kälte.*
—	- die gesamte Kohlensäure-Industrie	*Z. Kohlensäure*
—	- d. gesamte Schieß- u. Sprengstoffwesen (München)	*Z. Sprengst.*
—	- Textilindustrie (Berlin)	*Z. Textil.*
—	- die gesamte Wasserwirtschaft (Halle)	*Z. Wasserw.*
—	- komprimirte und flüssige Gase	*Z. Gase*
—	- Elektrochemie	*Z. Elektr.*
—	des Vereins deutscher Ingenieure	*Z. Ingen.*
—	des Oberschlesischen Berg- und Hüttenvereins	*Z. Oberschl.*
—	für praktische Geologie	*Z. Geol.*
—	der deutschen geologischen Gesellschaft	*Z. geologisch.*
—	für Untersuchung der Nahrungs- u. Genußmittel	*Z. Unters.*
—	für allgemeine Warenkunde (Leipzig)	*Z. Warenk.*

Abkürzungen der Maße, Gewichte u. s. w.

Meter	*m*	Hektokilogr. (100 k)	*hk*
Centimeter	*cm*	Kilogramm	*k*
Millimeter	*mm*	Gramm	*g*
Kubikmeter	*cbm*	Milligramm	*mg*
Hektoliter	*hl*	Hektowärmeeinh. (100 w)	*hw*
Liter	*l*	Wärmeeinheit	*w*
Kubikcentimeter	*cc*	Meterkilogramm	*mk*
Tonne (1000 k)	*t*	Pferdestärke	*Pf.*

I. Gruppe.

Chemische Fabrikindustrie.

Alkoholpräparate und organische Säuren.

Verfahren zur Verkohlung von Holzspänen, Holzsägemehl sowie überhaupt von vorzerkleinertem Holze der Orljavacer chemischen Fabrik besteht darin, daß diese Stoffe entweder mit Mineralsäuren allein oder mit Mineralsäuren unter Zusatz eines Alkalis oder anderen Metalloxydes oder -hydroxydes (wobei jedoch die Mineralsäure im Überschuß vorhanden sein muß) versetzt und einer Destillation mit oder ohne Anwendung des Vakuums unterworfen werden, zum Zwecke der Gewinnung von Holzgeist, teerfreier Essigsäure, Spodiumersatz und Holzöl. — Aus 100 k Buchenholzspänen mit 35 Proz. Wassergehalt, versetzt mit 20 k Schwefelsäure 66° Bé., wurden erhalten: 3 k Holzgeist 100proz., 7 k Essigsäure 100proz., 2 k Holzöl, 40 k Kunstspodium. Die Destillation wurde unter Vakuum in einem gußeisernen Kessel mit Rührflügeln und Kühler vorgenommen und war beendet, wenn die Temperatur 160° erreicht hatte.

Holzdestillation. E. Juon (Stahleisen 1907, 733) untersuchte die Gase aus einer Holzentgasungsretorte:

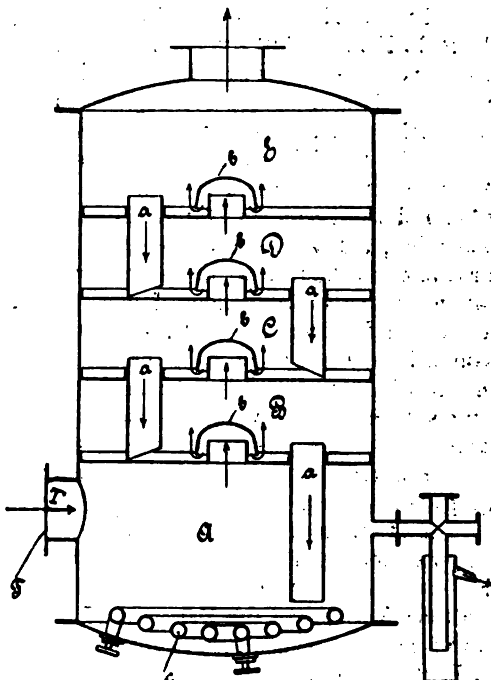
Verkohlungsstadium	Gemessene Temperaturen	CO_2	CO	H	CH_4	N
Gegen Ende der Wasserdampf-Entwickelung . .	Sehr wenig unkondensierbares Gas 170 bis 200°	68,3	29,6	Spur	1,1	1,0
Bei Beginn der eigentlichen Verkohlung	200 bis 300°	65,3	30,5	„	3,9	0,1
Mitten in der ersten Verkohlungsperiode . . .	300 bis 370°	67,4	30,0	0,3	2,3	—
Gegen Ende der ersten Verkohlungsperiode . . .	350 bis 390°	43,4	26,7	2,8	26,2	—
Beginn des zweiten Stadiums der Verkohlung . . .	gegen 390°	30,8	14,4	8,7	46,0	—

(Vgl. J. 1880, 417.)

Verfahren zur Ausscheidung der Teerdämpfe aus Schwelgasen. Nach F. H. Meyer (D. R. P. Nr. 189 303) entweicht bei der trockenen Destillation von Holz u. dgl. neben unkondensierbaren Gasen ein Dampfgemisch, bestehend hauptsächlich aus Wasser, Essigsäure, Methylalkohol, Aceton, teerhaltigen und terpentinhaltigen Produkten. Diese Dämpfe werden in einem mit dem Schwelapparat verbundenen Kühler kondensiert und bilden den sog. Rohholzessig, ein Produkt, welches aus einer Lösung von hauptsächlich Essigsäure, Methylalkohol, Aceton, Teer und Wasser besteht und welches außerdem noch beträchtliche Mengen Teer in Suspension enthält. Der suspendierte Teer wird durch Absetzen entfernt, und der verbleibende Rohessig, welcher Teer nur noch in Lösung enthält, ist das Ausgangsmaterial zur Herstellung sämtlicher Acetate, besonders des holzessigsauren Kalkes und essigsauren Natrons. Neutralisiert man diesen Rohholzessig mit Basen, so erhält man nach dem Verdampfen, Kristallisieren oder Trocknen Acetate, welche sehr teerreich sind und deren Gehalt an Essigsäure deshalb verhältnismäßig klein ist. Ein solches Produkt ist z. B. der braune essigsaure Kalk, welcher selten einen Gehalt von mehr als 68 Proz. Kalkacetat aufweist, im Gegensatz zum sog. grauen holzessigsauren Kalk, welcher mindestens 80 bis 82 Proz. haben muß und das wichtigste Acetat des Handels darstellt. Um nun aus dem Rohholzessig, welcher je nach Herkunft verschiedene Mengen Teer in Lösung enthält, einen essigsauren Kalk mit 80 bis 82 Proz. herzustellen, ist man gezwungen, den rohen Holzessig fraktioniert zu destillieren, wobei der Teer in dem Destillationsgefäß zurückbleibt. Das neutralisierte Destillat ergibt dann als Verdampfungsrückstand den grauen holzessigsauren Kalk. Diese allgemein übliche Methode setzt also eine zweimalige Verdampfung des aus den Schwelapparaten erhaltenen Rohholzessigs voraus, und da aus 1 cbm Holz im Durchschnitt etwa 200 k Rohholzessig gebildet werden, so entstehen durch diese wiederholte Verdampfung erhebliche Kosten an Brennmaterial. Es ist nun gefunden, daß die in den Schweldämpfen enthaltenen Teermengen dadurch aus dem Dampf- und Gasstrom entfernt werden, daß man einen Teil des Dampfgemisches in einem an die Retorte angeschlossenen, aus über- oder nebeneinander angeordneten Zellen bestehenden Apparat nach dem Verlassen der Retorte auf irgend eine Weise kondensiert und alsdann das nachströmende Dampfgemisch zwingt, unkondensiert in feiner Verteilung und wiederholt das in den einzelnen Zellen auf verschiedenen Siedetemperaturen gehaltene gemischte Kondensat zu durchstreichen. In der ersten oder unteren Zelle des zwischen Retorte und Kühler geschalteten Zellenapparates sammelt sich dann der gesamte im Dampfgasgemisch enthalten gewesene Teer an, während aus der letzten oder obersten Zelle teerfreie Gase und Dämpfe entweichen, die im Kühler kondensiert werden. — Die aus der Retorte kommenden überhitzten Gase und Dämpfe gelangen durch den Stutzen *T* (Fig. 1) zunächst in eine heizbare Zelle *A*, worin sich infolge der Abkühlung durch die um-

gebende Luft die Hauptmenge des in dem Dampfgemisch enthaltenen Teeres kondensiert. Durch diese Kondensation wird auch ein Teil des Holzessigs mit niedergeschlagen, welcher durch Zuführung von Dampf in die Heizschlange *c* der Kammer *A* wieder verdampft wird. Die aus *A* aufsteigenden Dämpfe zeigen infolge der eingetretenen teilweisen Kondensation bereits eine niedrigere Temperatur als das in *T* eingetretene Dampfgemisch und enthalten auch schon weniger Teer und mehr Holzessig. Das aus *A* entweichende Dampfgasgemisch gelangt durch die Glocken *b* in die nächste Kammer *B*, in welcher sich wiederum die Kondensation vollzieht in der Weise, daß das Kondensat relativ stark teerhaltig und relativ wenig essighaltig ist, während das übrigbleibende Dampfgemisch relativ teerarm und relativ essigreich ist. Derselbe Vorgang wiederholt sich in den folgenden Kammern *C*, *D* und *E*. Die Kammern *B*, *C*, *D*, *E* werden durch Überlaufrohre *a* auf konstantem Niveau erhalten. — Die in den einzelnen Kammern befindlichen Flüssigkeiten unterscheiden sich also dadurch, daß sich in der ersten Kammer *A* fast nur Teer befindet, in der Kammer *B* ein Gemisch von viel Teer und wenig Essig, und in der Kammer *C* nimmt der Teergehalt ab und es wächst der Essiggehalt, so daß endlich in der letzten Kammer *E* fast gar kein Teer, sondern nur noch Holzessig vorhanden ist.

Fig. 1.



Die Untersuchung des Handelsformaldehyd und seine Anwendung als Beizmittel für Saatgut bespricht G. Doby (Z. angew. 1907, 353), H. Ditz (Chemzg. 1907, 445) die Reaktionen des Formaldehyds bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure.

Ätherexplosionen. Die Firma E. de Haën (Chem. Ind. 1907, 417) macht folgende Mitteilung: Der Stutzen eines eisernen Ätherbehälters war durch einen Gummischlauch mit einem Glasrohr verbunden. Durch das Glasrohr wurde der Äther in eiserne Fässer

abgefüllt. Es zeigte sich dabei, daß Funken laut knisternd von dem Glasrohr nach dem Rand des Spundloches übersprangen. Die Erscheinung hörte sofort auf, als statt des Glasrohrs ein Metallrohr genommen wurde.

Herstellung von Formaldehyd. M. Goldschmidt (D. R. P. Nr. 183 856) hat gefunden, daß ameisensaures Zinn sich schon bei etwa 180° in Oxyd oder Oxydul, Formaldehyd und Kohlensäure zersetzt. Der entstehende Formaldehyd tritt nur zum geringsten Teil als solcher auf, vielmehr hauptsächlich als Paraformaldehyd. Dieser läßt sich leicht als Sublimationsprodukt niederschlagen. Geringe Anteile an gewöhnlichem gasförmigen Aldehyd, die zugleich entstehen, können durch geeignete Lösungsmittel festgehalten werden. Trägt man dafür Sorge, daß eine stärkere Abkühlung der entstehenden flüchtigen Produkte stattfindet, so beobachtet man außerdem noch die Kondensation einer beträchtlichen Menge von Ameisensäuremethyläther in flüssigem Zustande. — Statt von fertig gebildetem ameisensauren Zinn auszugehen, kann man auch Ameisensäuredampf über mäßig erhitztes Zinnoxyd oder Zinnoxydul leiten, wobei vorübergehend ameisensaures Zinn gebildet wird, das sich dann gleich weiter zersetzt. Der Ameisensäuremethyläther kann entweder als solcher Benutzung finden oder in bekannter Weise in Methylalkohol und Ameisensäure gespalten werden.

Entwickelung von gasförmigem Formaldehyd aus polymerisiertem Formaldehyd. Die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 181 509) haben gefunden, daß man statt des Verfahrens des Hauptpat. (J. 1906, 78) auch die sich von den alkalisch reagierenden Metallsuperoxyden ableitenden Persäuresalze, wie z. B. Perborate, Pertitanate u. s. w., verwenden kann. Die Entwickelung des Formaldehyds kann durch Zusatz von alkalisch reagierenden Substanzen, wie beispielsweise Potasche, Natriumhydroxyd, Kalk u. s. w., beschleunigt werden. — Man mischt beispielsweise gleiche Teile Natriumhydroxyd, Natriumperborat und Paraform und übergießt die Mischung in einem offenen Gefäß mit der doppelten Menge Wasser. Unter starker Erwärmung beginnt sofort ein Aufschäumen und ein Entweichen größerer Mengen von Formaldehyd. Oder man verwendet gleiche Teile Kaliumhydroxyd, Natriumpertitanat und Paraform. In derselben Weise wirken auch die Alkali- oder Erdalkalisalze anderer Persäuren, wie z. B. Pervanadinsäure, Peruransäure, Perzirkonsäure, Permolybdänsäure u. s. w.

Verfahren zur Darstellung beständiger Verbindungen aus Aldehyden und Hydrosulfiten der Badischen Anilin- & Sodafabrik (D. R. P. Nr. 180 529) besteht darin, daß man 1 Mol. eines Aldehyds auf 1 Mol. eines Hydrosulfits bei Gegenwart solcher Mittel einwirken läßt, welche saures Sulfit in neutrales Sulfit überzuführen geeignet sind. — Man setzt z. B. zu einer konzentrierten neutralen oder alkalischen Natriumhydrosulfitlösung auf 1 Mol.

$Na_2S_2O_4$ 1 Mol. Natronlauge (40° B.) und sodann 1 Mol. Formaldehyd (35 Proz.) zu, wobei sich das Ganze von selbst erwärmt. Die erhaltene Reaktionslösung wird am besten zunächst von dem gebildeten Natriumsulfit durch Eindampfen bis zur Ausscheidung des Sulfits oder durch Fällen mit dem gleichen Volumen Alkohol und Absaugen befreit. Das Filtrat wird sodann, u. U. im luftverdünnten Raum, bis zum Sirup eingedampft. Bei längerem Stehen, schneller durch Einimpfen bereits gewonnener Kristalle, erstarrt der Sirup zu einer nahezu farblosen Kristallmasse. Das erhaltene Produkt, das Natriumsalz der Formaldehyd-Sulfoxylsäure, ist in Wasser und heißem Alkohol leicht löslich und läßt sich aus letzterem umkristallisieren. 1 g des Produkts entfärbt in der Hitze etwa 1,4 bis 1,5 g Indigocarmin. Mit Kalkhydrat und Barythydrat werden aus seiner Lösung schwer lösliche Salze gefällt, die auf 1 Atom Erdalkalimetall 1 Atom Schwefel enthalten. — Ersetzt man den Formaldehyd durch 1 Mol. Acetaldehyd, den man vorteilhaft in 40- bis 50proz. wässeriger Lösung anwendet und arbeitet im übrigen, wie angegeben, so erhält man das Natronsalz der Acetaldehyd-Sulfoxylsäure, welches indessen etwas schwieriger kristallisiert als die entsprechende Formaldehydverbindung. — Oder man löst 1,9 k Natriumhydrosulfit mit einem Gehalt von 90 Proz. $Na_2S_2O_4$ in 10 *l* Wasser, gibt 1 k Natronlauge von 40° B. hinzu, erwärmt auf etwa 40° und schüttelt die Lösung sodann anhaltend mit 1,1 k Benzaldehyd. Die Reaktion findet unter Wärmeentwickelung statt und die neue Verbindung scheidet sich nach einiger Zeit in langen, rechtwinklig abgeschnittenen Prismen ab. Wenn sich ihre Menge nicht weiter vermehrt, wird filtriert, mit Alkohol gewaschen und im Vakuum bei etwa 40 bis 60° scharf getrocknet. Das erhaltene Produkt verbindet sich mit Natronlauge zu einem in Wasser sehr leicht löslichen kristallisierbaren Salz und gibt in wässeriger Lösung mit Kalkhydrat und Barythydrat schwer lösliche Fällungen. — Nimmt man anstatt 1 Mol. Natronlauge einen nicht zu großen Überschuß an letzterer und arbeitet bei gewöhnlicher Temperatur, so erhält man zunächst an Stelle der Benzaldehydverbindung einen Körper, der in sechsseitigen Tafeln kristallisiert und dessen Lösung Indigocarmin schon in der Kälte reduziert. Er geht durch Auflösen in Natronlauge und Ausfällen mit Mineralsäuren oder durch lang anhaltendes Trocknen im Vakuum in die oben beschriebene, erst in der Hitze reduzierende Verbindung über. Statt fertig gebildeten Formaldehyds kann man auch Formaldehydderivate verwenden, aus denen vor oder während der Reaktion der Formaldehyd in Freiheit gesetzt wird. Hierhin gehören besonders Formaldehydbisulfit, welches mit Natronlauge, Soda u. s. w. bekanntlich neben neutralem Sulfit Formaldehyd liefert, und Formaldehydhydrosulfit, aus welchem, als einer Verbindung von Formaldehydsulfoxylat mit Formaldehydbisulfit mit Alkali, der im letzteren enthaltene Formaldehyd in Freiheit gesetzt wird.

Verfahren zur Darstellung stickstoffhaltiger Derivate der Formaldehydsulfoxylsäure der Badischen

Anilin- & Sodafabrik (D. R. P. Nr. 185689) ist dadurch gekennzeichnet, daß man auf deren Salze Ammoniak oder organische Aminoverbindungen einwirken läßt. — Man löst 50 Teile Natrium-Formaldehydsulfoxylat (J. 1906, 128) in 50 Teilen Wasser, setzt 40 Teile Anilin hinzu und erwärmt unter gutem Schütteln auf dem Wasserbade bis etwa 70 bis 80°. Nach kurzer Zeit geht das Anilin unter Temperaturerhöhung in Lösung, worauf man im Vakuum eindampft. Schon während des Eindampfens kristallisiert ein Teil der neuen Verbindung in feinen Nädelchen aus. Sie ist äußerst leichtlöslich in Wasser und Alkohol, doch erleiden die Lösungen nach einiger Zeit unter Gelbfärbung Zersetzung, namentlich bei Anwesenheit von Säure. In trockner Form erleidet sie ebenfalls unter Gelbfärbung Zersetzung, in Pastenform ist sie dagegen recht beständig. — Analog wie Anilin reagieren andere aromatische Amine, z. B. o- und p-Toluidin. Alle diese Kondensationsprodukte reduzieren Indigcarmin in neutraler Lösung erst in der Wärme, dagegen bei Anwesenheit von Säuren schon in der Kälte. Jod- und Permanganatlösungen werden bei gewöhnlicher Temperatur entfärbt. Im Gegensatz zu den entsprechenden Schwefligsäurederivaten aromatischer Amine geben diese Verbindungen mit Cyankalium keine Nitrile. Beim Erwärmen mit Natronlauge wird wieder Amin abgespalten. — Oder man löst 154 g reines Natrium-Formaldehydsulfoxylat in 150 cc Ammoniak 23proz., erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade und dampft dann im Vakuum ein. Der so erhaltene Sirup erstarrt nach einiger Zeit zu einer porzellanartigen weißen Masse, die sehr leicht löslich in Wasser, nahezu unlöslich in Alkohol ist. Ein Unterschied dieser Verbindung vom Formaldehydsulfoxylat besteht in der Unlöslichkeit in Methylalkohol, in dem sich Formaldehydsulfoxylat reichlich löst. Eine wässerige Lösung der neuen Verbindung mit etwas Mineralsäure versetzt, reduziert Indigcarmin schon in der Kälte reichlich. — Analog verfährt man, wenn man an Stelle von Ammoniak aliphatische Amine verwendet.

Verfahren zur Darstellung von Aldehyden der Badischen Anilin- & Sodafabrik (D. R. P. Nr. 185932) besteht darin, daß man gesättigte aliphatische Carbonsäuren im Gemisch mit Wasserstoff bei erhöhten Temperaturen über Metalle, wie Eisen, Nickel, Zink, Zinn, Blei, Silber u. s. w., oder über andere feste Körper, wie Glas, Bimsstein, Kochsalz u. s. w., leitet. — Man mischt Wasserstoff mit Dämpfen von Ameisensäure, was man in einfacher Weise dadurch bewirken kann, daß man den Wasserstoff durch erhitzte Ameisensäure leitet, und läßt sodann das Gemisch der beiden Gase durch ein Rohr gehen, welches mit linsengroßen Stückchen von Blei gefüllt und auf etwa 300° erhitzt ist. Der Formaldehyd wird aus den entweichenden Gasen in bekannter Weise isoliert. — Zu ungefähr dem gleichen Resultat gelangt man, wenn man in vorstehendem Beispiel statt des Bleis Glasperlen benutzt und diese auf etwa 450 bis 500° erhitzt. — In ähnlicher Weise wie Formaldehyd lassen sich unter Verwendung von Essigsäure u. s. w. auch Acetaldehyd u. s. w. gewinnen.

Verfahren zur Darstellung von Formaldehydsulfoxylaten der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 180 832) besteht darin, daß man die Sulfoxylate von Aceton oder Äthylmethylketonen mit Formaldehyd versetzt. — Zur Darstellung der Ketonsulfoxylate leitet man in eine Lösung von 65 Teilen Aceton in 1000 Teilen Wasser 64 Teile Schwefeldioxyd ein. Unter Umrühren und gutem Kühlen werden sodann 120 Teile Zinkstaub eingetragen und, wenn keine freiwillige Erwärmung mehr eintritt, die Temperatur auf 50 bis 60° gesteigert. Nach mehrstündigem Erwärmen erhält man eine Lösung des Acetonzinksulfoxylates, durch dessen Umsetzen mit Soda das Acetonnatriumsulfoxylat zu gewinnen ist. — Eine Lösung von 140 Teilen Acetonnatriumsulfoxylat (100 Proz.) in 1 *l* Wasser wird mit 75 Teilen Formaldehyd (40 Proz.) versetzt und verrührt. Die Umsetzung erfolgt sehr schnell, und durch Eindampfen im Vakuum gewinnt man dann das Formaldehydnatriumsulfoxylat, während das Aceton abdestilliert. — An Stelle des Acetonnatriumsulfoxylates können andere Salze, z. B. das Zinksalz, in gleicher Weise zur Verwendung gelangen.

Herstellung konzentrierter Ameisensäure. Versuche der Nitritfabrik-Aktiengesellschaft mit Pat. 169 730 (J. 1906, 14) haben ergeben, daß sowohl bei der Zersetzung mit konzentrierter Schwefelsäure wie mit sauren Sulfaten die konzentrierte Ameisensäure als Lösungsmittel durch die konzentrierte Essigsäure ersetzt werden kann, insbesondere in den Fällen, in welchen geringere Mengen konzentrierter Essigsäure in dem Destillat die Verwendung der konzentrierten Ameisensäure als solche nicht beeinträchtigen. — Etwa 100 k Formiat werden in ungefähr 100 k konzentrierter Essigsäure, von welcher auch mehr oder weniger genommen werden kann, eingetragen und zu diesem Gemisch etwa 75 k Schwefelsäure von 66° Bé. zugegeben. Dem Reaktionsgemisch würde man dann wieder in gleicher Weise 100 k Formiat und 75 k Schwefelsäure hinzufügen und dies so oft wiederholen, als es die Größe des betreffenden Gefäßes gestattet. Das Reaktionsgemisch selbst kann dann wieder von neuem an Stelle von Essigsäure oder von Ameisensäure zum Lösen benutzt werden.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 182 776) wird die konzentrierte Schwefelsäure in Form ihrer sauren Sulfate zur Zersetzung der Formiate benutzt.

Selbsttätige, unter Vermeidung von Luftinfektion arbeitende Aufgußvorrichtung für Essigbildner unter ausschließlicher Verwendung einer allen Bildnern der Gruppe gemeinsamen Zuleitung von H. Frings jun. (D. R. P. Nr. 186 858) ist dadurch gekennzeichnet, daß über dem eigentlichen sekundären Entleerungsgefäß eines jeden Essigbildners ein mit jenem durch ein Heberrohr verbundenes, als Meßvorrichtung ausgebildetes und zu diesem Zwecke mit einer Skala versehenes Vorhebergefäß angebracht ist, dem die Aufgußflüssigkeit durch die gemeinsame Zuleitung von unten her mittels eines in jeder Höhenlage einstellbaren Röhrchens aus einem zwischen dem

Speisebottich und dem Zuleitungsrohr eingeschalteten Zwischengefäß zugeführt wird, dessen Flüssigkeitsspiegel beständig auf derselben Höhe erhalten wird.

Verfahren zur Herstellung von Essig nach dem Orleansverfahren mittels zu einer Gruppe vereinigter, auf gleicher Ebene stehender, von Flüssigkeit stetig durchströmter und mittels Heber verbundener Bottiche oder Fässer von H. Dechert (D. R. P. Nr. 190 619) ist gekennzeichnet durch die Verbindung der Bottiche mittels Heber derart, daß der Wein oder die Essigmaische mittels der Heber oben aus den nahezu vollen Bottichen, jedoch von unterhalb der Oberfläche des Essiggutes entnommen und mittels einer Rohrleitung in je den nächsten Bottich in die Nähe von dessen Boden übergeführt wird.

Verfahren zur Darstellung der Sulfoessigsäure und ihrer Salze von O. Stillich (D. R. P. Nr. 185 183) ist dadurch gekennzeichnet, daß aus dem Produkt der Einwirkung von Alkalisulfiten auf die Monochloressigsäure die schweflige Säure durch Kochen mit Mineralsäuren oder durch Oxydation entfernt wird. — 100 g Monochloressigsäure werden mit 0,5 k Natriumsulfit (krist.) und 0,6 *l* Wasser vermischt und einige Zeit zum Sieden erhitzt; dann wird mit konzentrierter Schwefelsäure angesäuert und die schweflige Säure weggekocht. Darauf versetzt man mit einer geringen Menge einer heiß gesättigten konzentrierten Chlorbariumlösung, filtriert vom Bariumsulfat ab und gibt dann den nötigen Rest der Chlorbariumlösung zu. Auf Zusatz von Ammoniak oder Alkali bis zur alkalischen Reaktion scheidet sich das sulfoessigsaure Barium kristallinisch ab. Aus der Mutterlauge läßt sich durch Eindampfen oder Zusatz von Alkohol noch eine geringe Menge Bariumsalz gewinnen. Eine Reinigung des Salzes gelingt bequemer als durch Umkristallisieren dadurch, daß man in wenig verdünnter Salzsäure löst und durch Ammoniak wieder ausfällt. — Zur Gewinnung des Bleisulfoacetats wird das Reaktionsgemisch aus Monochloressigsäure und Natriumsulfit mit Salpetersäure gekocht, darauf mit Bleisalz und viel Alkohol versetzt, vom Bleichlorid und Bleisulfat abfiltriert und neutralisiert. Aus schwach saurer Lösung fällt das Bleisalz aus, in der Regel erst flockig, aber bald beim Reiben oder Stehenlassen kristallinisch werdend. — Die mögliche technische Verwendung der Sulfoessigsäure dürfte eine vielseitige sein: in erster Linie als Ersatz von Essig- oder Schwefelsäure in organischen Verbindungen; ferner kann sie (besonders in Form ihrer Ester) zu Kondensationsreaktionen verwendet werden.

Verfahren zur Darstellung von Dialkylbromacetamiden aus Dialkylcyanessigsäuren von P. Hoering und F. Baum (D. R. P. Nr. 186 739) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Dialkylcyanessigsäuren durch Erhitzen, z. B. durch wiederholtes langsames Destillieren, in die entsprechenden Dialkylacetonitrile überführt, diese der Einwirkung von Brom unterwirft und die so gewonnenen Dialkylbromacetonitrile mit konzentrierter Schwefelsäure zu den Dialkylbromacetamiden verseift. — 100 Teile Diäthylcyanessigsäure werden unter

Verwendung eines geeigneten Fraktionieraufsatzes in einem Destillierkolben auf 170 bis 200° erhitzt. Unter Kohlensäureentwickelung destilliert bei langsamem Erhitzen der Kolbeninhalt größtenteils zwischen 150 bis 175° über; das Destillat wird aus demselben Apparat nochmals destilliert und geht jetzt größtenteils bei 145 bis 155° über. Wird das zweite Destillat über geglühter Potasche oder über Natrium nochmals destilliert, so erhält man ein reines, gut riechendes Produkt von konstantem Siedepunkt 144°. Auch durch längeres Erhitzen unter Rückflußkühlung kann eine Umwandlung der Dialkylcyanessigsäure in das entsprechende Acetonitril bewirkt werden. Eine vollständige Umwandlung wird aber nach dem Gesagten nur dann leicht erreicht werden, wenn man das Erhitzen unter Druck vornimmt. — In analoger Weise gewinnt man aus der Dipropylcyanessigsäure das Dipropylacetonitril als farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die bei 183 bis 184° konstant siedet. — Oder 10 G.-T. reines Diäthylacetonitril werden mit 17,50 G.-T. Brom $2^1/_2$ Stunden im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Rohrinhalt neutralgewaschen und mit Wasserdampf destilliert. Es geht ein wasserhelles, farbloses Öl über, das mit Äther aufgenommen und in der ätherischen Lösung mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet wird. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand im Vakuum destilliert. Nach einem geringen Vorlauf von etwas nicht angegriffenem Ausgangsmaterial geht die Hauptmenge bei 13 mm von 65 bis 75° über, während im Kolben sehr wenig einer hoch siedenden Substanz zurückbleibt. Die Hauptfraktion geht bei nochmaligem Destillieren unter 14 mm Druck bei 68° über. Die völlige Konstanz des Siedepunktes und eine Brombestimmung beweisen, daß ganz reines Diäthylbromacetonitril vorliegt. Es läßt sich auch bei gewöhnlichem Druck fast ohne jede Zersetzung destillieren.

Verfahren zur Darstellung von Thioglykolsäure aus Chloressigsäure von Kalle & Cp. A.-G. (D. R. P. Nr. 180 875) besteht darin, daß man die Salze der Chloressigsäure mit den aus Alkali- oder den Erdalkalidisulfiden durch Einwirkung von Schwefel erhältlichen Polysulfiden umsetzt und die so erhaltenen Reaktionsprodukte hierauf mit einem Reduktionsmittel behandelt. — 9,45 k Chloressigsäure werden in 40 *l* Wasser unter Zusatz von 5,5 k Soda gelöst. Zu der kalten Lösung läßt man eine aus 12,8 k käuflichem Schwefelnatrium (95 Proz. $Na_2S + 9\,H_2O$), 3,2 k Schwefel und 35 *l* Wasser bereitete Alkalipolysulfidlösung langsam einlaufen, wobei die Temperatur auf etwa 40° steigt. Man erwärmt nun noch eine Stunde auf 95°, filtriert nach dem Erkalten von abgeschiedenem Schwefel ab und reduziert das Filtrat bei etwa 70° mit 7,7 k Zinkstaub und 41 k konzentrierter Salzsäure. Nach beendeter Reduktion wird filtriert; das Filtrat enthält die Thioglykolsäure, welche direkt zu weiteren Zwecken verwendet werden kann. Stumpft man das Filtrat mit Soda zum Teil ab, so kann man durch Aussalzen das Natriumsalz der Thioglykolsäure auf diese Weise in guter Ausbeute und vorzüglicher Reinheit erhalten. Bei der Reduktion kann auch so verfahren

werden, daß man den Zinkstaub nach Abstumpfen eines Teiles des Alkalis zu der schwach alkalischen Lösung der Dithioglykolsäure bei Wasserbadtemperatur allmählich hinzufügt. — Die so erhaltene Dithioglykolsäure kann auch mit Schwefelwasserstoff reduziert werden. Zu diesem Zweck wird sie schwach angesäuert, auf etwa 95 bis 100° erwärmt und unter Rühren so lange Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, bis die Reduktion beendet ist. — 9,45 k Chloressigsäure werden in 40 *l* Wasser unter Zusatz von 5,5 k Soda gelöst. Zu der kalten Lösung läßt man eine aus 12,8 k käuflichem Schwefelnatrium (95 Proz. $Na_2S + 9 H_2O$), 6,4 k Schwefel und 35 *l* Wasser bereitete Alkalipolysulfidlösung langsam einlaufen. Nach erfolgter Kondensation wird die Reduktion, wie vorhin beschrieben, durchgeführt.

Verfahren zur Darstellung von Oxalsäure durch Oxydation von Zucker mit Salpetersäure von A. Naumann, L. Moeser und E. Lindenbaum (D. R. P. Nr. 183 022) ist gekennzeichnet durch die Anwendung von Vanadinverbindungen als Sauerstoffüberträger. Auf 1 g Zucker 10 g Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,40 und 0,002 g V_2N_5. Das Vanadinpentoxyd sowie die rückständige Salpetersäure können immer wieder zur Oxydation neuer Zuckermengen verwendet werden. Auch können die sich entwickelnden Stickoxyddämpfe in vorteilhafter Weise wieder nutzbar gemacht werden.

Verfahren zur Darstellung von Methylencitronensäure der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 193 767) besteht darin, daß man entweder Citronensäure mit Methylensulfat, Methylendiacetat, Methylenchloracetat oder Substanzen, aus denen diese Methylenierungsmittel entstehen, oder mit Trioxymethylen in Gegenwart von Säureanhydriden oder Säurechloriden des Schwefels und Phosphors behandelt, oder Trioxymethylen auf Acetylcitronensäure einwirken läßt. — 192 g entwässerte Citronensäure werden mit 132 g Methylendiacetat auf 140 bis 150° erwärmt und nach Lösung mit einem oder wenigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt, worauf dann mit einem Male das Ganze zu einer festen, rein weißen Masse erstarrt. Saugt man die gebildete Essigsäure ab oder destilliert sie fort, so hinterbleibt reine Methylencitronensäure in quantitativer Ausbeute. Sie enthält event. noch die Spur Schwefelsäure. Man kann auch aus 200 bis 300 cc kochenden Wassers umkristallisieren. — Oder ein inniges Gemenge von 192 g entwässerter Citronensäure und 110 g Methylensulfat wird mit 1 Mol. Eisessig oder Natriumacetat gut vermischt und auf höchstens 100° erwärmt. Aus 200 bis 300 cc kochenden Wassers kristallisieren 90 bis 95 Proz. Methylencitronensäure. — Oder 192 g pulverisierte wasserfreie Citronensäure, 30 g Trioxymethylen und 102 g Essigsäureanhydrid werden mit oder ohne Chlorzink so lange auf 130° erwärmt, bis die Masse nicht mehr fester wird. Statt Essigsäureanhydrid kann man auch 78 g Acetylchlorid mit oder ohne Zusatz von 1 Mol. geschmolzenem Alkaliacetat verwenden. Ausbeute 90 bis 100 Proz. — Oder 1 Mol. Acetylcitronensäure wird mit 1 Mol. CH_2O in Form von 30 g Trioxy-

methylen und einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure auf 140 bis 150° erwärmt. Ausbeute 80 bis 95 Proz.

Das Verfahren zur Darstellung von Alkoxyglykolen nach Pat. 177615 (J. 1906, 8) ändern A. Béhal und M. Sommelet (D. R. P. Nr. 180202) dahin, daß man nicht Alkoxyketone mit Organomagnesiumverbindungen, sondern Halogenmethylalkyläther in Gegenwart von Metallen oder die entsprechenden Organometallverbindungen mit Ketonen, Nitrilen oder Säureamiden kondensiert und bei Verwendung von Nitrilen oder Säureamiden die entstehenden Produkte noch mit Organomagnesiumverbindungen der Formel Hal . Mg . R umsetzt. — Gleiche Mol. Keton und Chlormethyläthyläther Cl . $CH_2(OC_2H_5)$ werden in trocknem Äther gelöst und diese Mischung mit angeäztem trocknen Zink versetzt. Man kann die Reaktion, wenn nötig, durch Zusatz eines Metallpaares anregen, muß aber dann einen zu energischen Verlauf durch Kühlung verhindern. Zur Beendigung der Reaktion wird dagegen wieder einige Stunden erwärmt. Das Reaktionsprodukt wird mit Eiswasser und etwas Säure zersetzt und das beim Absieden des Äthers hinterbleibende Öl im Vakuum fraktioniert. Das Kondensationsprodukt siedet etwa 10 bis 20° höher als das Ausgangsmaterial. Man kann das unveränderte Keton auch zunächst durch ein bekanntes Ketonreagens, z. B. Hydrazinbenzolsulfosäure, abtrennen und dann das übrigbleibende Öl fraktionieren. Der Chlormethyläthyläther ist sowohl durch Chlormethyläther, sowie die entsprechenden Brom- oder Jodderivate, welche auf analogem Wege wie die Chlorderivate zu gewinnen sind, zu ersetzen.

Die Herstellung von Antimonlactatdoppelsalzen der Chemischen Fabrik von Heyden A.-G. (D. R. P. Nr. 184202) geschieht durch doppelte Umsetzung von Antimonylsulfat mit den neutralen löslichen Lactaten der Alkalien und derjenigen Metalle, welche lösliche Sulfate bilden, allein oder in Gemisch mit den Lactaten der alkalischen Erden. Die hergestellten Antimonsalze dienen als Beizen. — Zur Herstellung von Antimonlactat-Natriumlactat werden 500 Teile Schwefelantimon (Antimon. crudum) durch Behandeln mit Schwefelsäure auf bekannte Weise in Antimonsulfat umgewandelt. Das erkaltete Reaktionsprodukt wird in kaltes Wasser eingetragen, der ausgeschiedene graue Niederschlag zur Entfernung etwa noch vorhandener freier Schwefelsäure mit Wasser gewaschen. Das gewonnene Antimonylsulfat wird in eine gelinde erwärmte Lösung von neutralem milchsaurem Natrium eingetragen. Man rührt, bis das Antimonylsulfat in Lösung gegangen ist (wobei sich, wenn man, von Schwefelantimon ausgegangen ist, der dem Antimonylsulfat beigemengte Schwefel ausscheidet). Ist man von 500 Teilen Schwefelantimon ausgegangen, so braucht man etwa 1900 Teile mit Soda neutralisierte 50proz. Milchsäure. Die Lösung wird nach etwaigem Filtrieren konzentriert bis zur Abscheidung des bei der doppelten Umsetzung gebildeten Natriumsulfats. Nach Entfernung dieses Sulfats wird zur Trockne eingedampft. Man erhält auf diese

Weise ein in Wasser ohne Zersetzung lösliches kristallinisches Antimonlactat-Natriumlactat, welches noch geringe Mengen Natriumsulfat enthält. — Zur Herstellung von Antimon-Natrium-Calciumlactat wird das aus 500 Teilen Schwefelantimon hergestellte Antimonylsulfat in 850 Teilen 50proz., mit Soda neutralisierter Milchsäure gerührt; darauf werden 740 Teile in Wasser gelöstes neutrales milchsaures Calcium zugegeben. Die Schwefelsäure des Antimonylsulfats scheidet sich als Gips ab. Die hiervon klar abfiltrierte Lösung wird eingedampft und erstarrt beim Erkalten zu einem kristallinischen, nur wenig hygroskopischen Salz, welches in Wasser leicht und klar löslich ist.

Verfahren zur Darstellung von gesättigten Fettsäuren und deren Estern aus ungesättigten Fettsäuren und deren Estern durch elektrolytische Reduktion in Gegenwart von Säuren, von C. F. Boehringer & Söhne (D. R. P. Nr. 187 788), ist dadurch gekennzeichnet, daß man Kathoden aus platiniertem Platin verwendet. — Es werden z. B. 25 Vol. Oleinsäure in etwa 200 Vol. Feinsprit und 25 Vol. Wasser gelöst und zu dieser Lösung 5 bis 10 Vol. verdünnte Schwefelsäure (etwa 30proz.) zugefügt. Als Kathode verwendet man eine Elektrode aus platiniertem Platin. In den durch eine Zelle getrennten Anodenraum kommt verdünnte Schwefelsäure und eine indifferente Anode. Man elektrolysiert bei einer Stromdichte von ungefähr 1 Amp. auf 1 qm, Temperatur 20° bis 50°, Spannung 4 bis 6 Volt. Es kann während der Elektrolyse noch etwas verdünnte Schwefelsäure dem Kathodenraum zugefügt werden, um die Konzentration annähernd konstant zu halten. Nach etwa 7 Amperestunden ist die ganze Ölsäuremenge hydriert und fällt beim Abkühlen als Stearinsäure, gemengt mit wenig Stearinester, aus. — Zur Hydrierung der Erucasäure verfährt man wie oben und wendet an Stelle der Ölsäure 20 Teile Erucasäure an. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich Behensäure aus. — 25 Vol. Oleinsäureäthylester werden in etwa 250 Vol. Feinsprit gelöst und zu dieser Lösung 2 bis 10 Vol. verdünnte Salzsäure (etwa 20proz.) zugefügt. Im übrigen verfährt man wie vorhin. Beim Abkühlen der Lösung fällt Stearinsäureäthylester aus.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 189 332) verwendet man an Stelle von Kathoden aus platiniertem Platin andere mit einer metallischen, katalytisch wirksamen Schicht überzogene Kathoden. 25 Vol. Oleinsäure werden gelöst in 250 Vol. Feinsprit und hierzu 5 bis 10 Vol. etwa 20proz. Salzsäure hinzugefügt. Als Kathode verwendet man eine Palladiumelektrode, die elektrolytisch mit Palladiumschwarz überzogen ist. In den durch ein Diaphragma getrennten Anodenraum kommt verdünnte Schwefelsäure und eine indifferente Anode. Man elektrolysiert bei einer Stromdichte von 100 bis 500 Amp. auf 1 qm. Nach etwa 300 Amperestunden auf 1 k des Ausgangsmaterials ist die Oleinsäure hydriert. Beim Abkühlen scheidet sich ein Gemenge von Stearinsäure und Stearinsäureester aus. — Man verfährt wie angegeben, verwendet aber an Stelle der Palladiumelektrode eine solche aus Nickel,

auf welche ein feiner Nickelschwamm elektrolytisch niedergeschlagen worden ist. Man kann nun mit derselben Stromdichte arbeiten und erhält dann nach Ablauf von 300 Amperestunden für 1 k etwa $^1/_3$ der angewandten Oleinsäuremenge als Stearinsäure. Verringert man aber die Stromdichte, so kann die Ausbeute auf das Doppelte und mehr gesteigert werden.

Verfahren zur Darstellung von 9.12-Diketostearinsäure von A. G. Goldsobel (D. R. P. Nr. 180 926) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die durch Auflösen von Ricinstearolsäure in konzentrierter Schwefelsäure erhältliche 9.12-Ketoxystearinsäure mit Oxydationsmitteln behandelt. — 16 g 9.12-Ketoxystearinsäure werden in 320 g Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 4 g Chromsäure in 320 g Eisessig versetzt. Die Reduktion der Chromsäure tritt recht schnell ein ($^1/_2$ bis 1 Stunde). Das Reaktionsgemisch wird in etwa 5 *l* kaltes destilliertes Wasser eingegossen. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert, wiederholt mit Wasser ausgekocht und aus Eisessig kristallisiert. Ausbeute etwa 5 g reiner 9.12-Diketostearinsäure.

Verfahren zur Darstellung eines Gemisches von harzsäureartigen Säuren neben Malonsäure aus Abietinsäure und deren Mutterharzen von H. Endemann (D. R. P. Nr. 183 328) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Abietinsäure in Form einer Harzseifenlösung mit der sauren Lösung eines Oxydationsmittels (beispielsweise Übermangansäure) unter Kühlung bei etwa 0° behandelt, die Mischung nach einiger Zeit alkalisch gemacht und erhitzt wird, bis eine klare Lösung entsteht, zu dem Zwecke, aus dieser Lösung neben Malonsäure ein antiseptisch wirkendes Gemisch von Harzsäuren zu gewinnen.

Cyanverbindungen.

Verfahren zur Darstellung von Alkalicyaniden aus Alkalimetall, freiem Stickstoff und Kohle bei erhöhter Temperatur, von O. Schmidt (D. R. P. Nr. 180 118), ist dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion bei Gegenwart eines Erdalkalimetalles, im besonderen Magnesium, ausgeführt wird. — Beispielsweise werden 23 Teile Magnesium mit 92 Teilen Natrium und etwa 92 Teilen Kohle gemischt. Auf das Gemisch läßt man bei Rotglut trockenen, reinen Stickstoff einwirken. Daß es sich hierbei um eine spezifische Wirkung des Magnesiums handelt, läßt sich durch vergleichende Versuche mit Natrium einerseits und Natriummagnesium andererseits leicht feststellen. Unter sonst gleichen Versuchsbedingungen tritt die Absorption von Stickstoff und die Verwandlung von Natrium in Cyannatrium viel rascher und vollständiger bei Gegenwart von Magnesium als bei dessen Abwesenheit ein.

Verfahren zur Gewinnung von Eisencyanverbindungen aus Gasreinigungs- oder anderen ferrocyanhaltigen Massen von Th. Bellowitsch (D. R. P. Nr. 189 664) ist dadurch

gekennzeichnet, daß die in bekannter Weise durch Waschen mit Wasser von löslichen Bestandteilen befreiten Massen, welchen gegebenenfalls noch Wasser zugesetzt werden kann, auf ungefähr 70 bis 90° erwärmt und allmählich mit einem Gemisch von Kalk mit Braunstein oder Weldonschlamm versetzt werden. — Die durch Waschen mit Wasser von löslichen Bestandteilen befreite Gasreinigungsmasse, welcher noch Wasser zugesetzt werden kann, wird auf ungefähr 70 bis 90° erwärmt und unter Rühren und Auflockern der Masse durch Einleiten von Luft allmählich ein inniges Gemisch von gelöschtem Kalk mit Braunstein oder Weldonschlamm eingetragen. Hierauf wird die Lauge abgezogen, der Rückstand mit heißem Wasser ausgelaugt und die vereinigten Laugen in bekannter Weise auf Alkalieisencyanid verarbeitet. Das Rühren und Auflockern der Massen kann z. B. in geschlossenen Apparaten mit Hilfe von Rührwerken, welche mit über dem Boden kreisenden, für Dampf- u. s. w. Zuleitung perforierten Flügeln und daran hängenden Ketten mit Bodenschleifkörpern versehen sind, durchgeführt werden. Als vorteilhaftes Gemisch hat sich ein solches von etwa 6 bis 14 Proz. Kalk und etwa 4 bis 10 Proz. Braunstein oder die diesem entsprechende Menge Weldonschlamm auf 100 k Masse ergeben.

Verfahren zur Gewinnung löslicher Ferrocyanverbindungen aus Gasreinigungsmasse, Cyanschlamm oder anderen Ferrocyaneisenverbindungen in unlöslicher Form enthaltenden Massen durch Aufschließen mit Kalk von C. Petri (D. R. P. Nr. 188902) ist dadurch gekennzeichnet, daß man diese Massen zwecks Erhöhung der Ausbeute an löslichen Ferrocyanverbindungen vor oder nach dem Aufschließen mit Kalk mit einem Reduktionsmittel behandelt. Als ein solches Reduktionsmittel kann man z. B. Schwefelwasserstoff oder Schwefelcalciumlauge oder eine ähnliche Schwefelverbindung verwenden, doch sind auch andere bekannte Reduktionsmittel zulässig. Das Reduktionsmittel wird in Gasform oder in wässeriger Lösung angewendet.

Verfahren zur Herstellung von Cyanverbindungen aus Schlempe unter Vergasung der letzteren und Überhitzen der gewonnenen Gase der Chemischen Fabrik „Schlempe" (D. R. P. Nr. 181508) ist dadurch gekennzeichnet, daß man zum Zwecke einer wesentlichen Erhöhung der Cyanausbeute den bei der Vergasung ausfallenden Teer in einen Ofen bringt, dort verschwelen läßt und das dabei entweichende Gemisch von Gasen und Dämpfen zum Zwecke ihrer Cyanisierung hoch erhitzt, und zwar vorteilhaft in den zum Hocherhitzen der Schlempegase dienenden Überhitzern. — Oder man leitet die Schwelprodukte des Teers in die Überhitzer einer in Betrieb befindlichen Wassergasanlage, in denen sie sich dem Wassergas zumischen, wobei ihr Stickstoff samt dem des Wassergases cyanisiert wird, während die weiterhin von ihnen mitgeführten Kohleverbindungen das Wassergas carburieren.

Verfahren zur Überführung von ätzalkalifreien Alkalicyaniden oder deren Lösungen in transportfähige und lagerbeständige Form der Chemischen Fabrik „Schlempe" (D. R. P.

Nr. 192 884) ist dadurch gekennzeichnet, daß man den Cyanidlösungen freies Alkalihydrat zusetzt und hierauf in bekannter Weise die Cyanide abscheidet und zu Briketts preßt. Man verfährt zweckmäßig so, daß man das Eindampfen der Cyanidlösungen in alkalischer Lösung vornimmt, wobei beim Auskristallisieren der Cyanide in der Kälte oder Hitze stets auch freies Alkali mit auskristallisiert, worauf aus der erhaltenen trockenen Masse Briketts geformt werden.

Verfahren zur Ausscheidung von Cyanalkalien aus ihren Lösungen durch Aussalzen mittels festen Alkalis von J. Tcherniac (D. R. P. Nr. 182 774). Durch Einleiten von blausäurehaltigen Gasen in eine Natronlauge von geeigneter Konzentration bereitet man eine Lösung von 30 Proz. NaCN. In dieser Lösung löst man die dem anfänglichen Gehalt an Natron entsprechende Menge festen Natrons auf, wobei zunächst keine oder nur eine unbedeutende Ausscheidung erfolgt. Die so erhaltene Lösung wird abermals mit Blausäuregas nahezu gesättigt, unter Kühlung wo nötig, und wieder dieselbe Menge Natron aufgelöst. Jetzt scheidet sich infolge der aussalzenden Wirkung des Ätznatrons annähernd die Hälfte des in der Lösung vorhandenen Cyanids aus, gleichgültig, ob man kühlt oder nicht, in Form eines feinen, weißen, leicht von der Mutterlauge zu trennenden Niederschlages. Man filtriert oder schleudert ab und verjagt die letzten Reste des Wassers durch mäßiges Erwärmen im Vakuum. Die Mutterlauge wird wieder mit blausäurehaltigem Gas behandelt, mit dem entsprechenden Gewicht Natron versetzt, wobei wieder Cyannatrium ausgeschieden wird u. s. w. Wenn nötig, werden die Laugen von Zeit zu Zeit im Vakuum etwas eingeengt. Hierbei kann die durch die Lösung des Natrons entwickelte Wärme zur Abdampfung benutzt werden. Wird die Lösung des Cyannatriums dabei so weit konzentriert, daß sie in der Kälte zu Kristallen des wasserhaltigen Salzes erstarrt, und dann mit der entsprechenden Menge festen Natrons versetzt, so sieht man in dem Maße, als das Natron in Lösung geht, die Kristalle verschwinden, während sich das wasserfreie Salz als weißes, sandiges Pulver abscheidet, auch wenn man die hierbei stattfindende, ohnehin geringe Erwärmung hintanhält. — Das gleiche Verfahren ist für Cyankalium anwendbar.

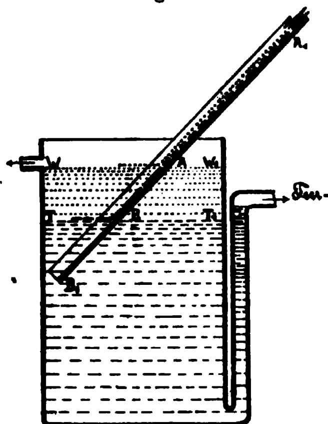
Verfahren zur Vermeidung der Zersetzung wässeriger Lösungen der cyansaueren Alkalien beim Erwärmen. Nach W. Siepermann (D. R. P. Nr. 180 925) ist es bekannt, daß reine wässerige Lösungen von cyansaueren Alkalien gegen die Wirkung auch schon mäßiger Wärmegrade sehr empfindlich sind und sich leicht zersetzen. Diese Zersetzung wird durch Zusatz einer geringen Menge Ätzalkali fast vollständig aufgehoben.

Aromatische Verbindungen.

Verfahren zur Abscheidung von Ammoniakwasser aus wasserhaltigem Steinkohlenteer der Deutschen Kontinental-

Gasgesellschaft (D. R. P. Nr. 191342) ist dadurch gekennzeichnet, daß man den wasserhaltigen Teer auf einer schräg gerichteten, oben offenen Rinne herabfließen und auf dieser Rinne in den angesammelten Teer eintreten läßt. — Die schräge Rinne A_1B_1 (Fig. 2) geht bei A durch den Flüssigkeitsspiegel WW_1 des abgeschiedenen Ammoniakwassers und bei B durch den Flüssigkeitsspiegel TT_1 des abgeschiedenen Teeres. Das Stück A_1A der schrägen Rinne liegt außerhalb der Flüssigkeit. Auf ihm sondert sich das Ammoniakwasser infolge seines leichteren spezifischen Gewichtes von dem Teer ab, welcher infolge seines höheren spezifischen Gewichtes und als träger fließende Masse an dem Boden der Rinne entlang fließt. Bei dem Auftreffen auf den Wasserspiegel bei A findet das abgesonderte Ammoniakwasser sogleich willige Aufnahme in dem bereits abgesonderten Ammoniakwasser, welches zwischen den Flüssigkeitsspiegeln WW_1 und TT_1 in einer beträchtlichen Höhe vorhanden ist. Da die Rinne AB an ihrer oberen Seite offen ist, so kann sich das zufließende Ammoniakwasser sogleich über die ganze Fläche des Wasserspiegels WW_1 frei verteilen. Der längs des Rinnenbodens fließende Teer bleibt infolge seines höheren spezifischen Gewichtes auch auf der Strecke AB seines Laufes unter dem Ammoniakwasser in einem geschlossenen Querschnitt, verlangsamt auf dieser Strecke seinen Lauf, weil er den Gegendruck des Wassers zu überwinden hat und gelangt als ruhig fließender Flüssigkeitsstrom an den Teerspiegel TT_1 bei B und breitet sich auf ihm aus, da die Rinne A_1B_1 auch hier an ihrer oberen Seite offen ist. — Für ununterbrochenen Betrieb wird für das abgesonderte Ammoniakwasser und den Teer je ein Überlauf angeordnet, von denen der letztere in bekannter Weise etwas tiefer liegt als der erstere und seinen Zufluß von einer tiefer liegenden Stelle des Gefäßes nach dem Gesetze der kommunizierenden Röhren erhält. Es stellt sich dann bekanntlich der Flüssigkeitsspiegel des abgeschiedenen Teeres so ein, daß das statische Gleichgewicht zwischen der nur aus Teer bestehenden Flüssigkeitssäule des abfließenden Teeres und der aus Teer und Ammoniakwasser zusammengesetzten Flüssigkeit des Gefäßinhaltes besteht. — Wenn nur zeitweise Teer oder Ammoniakwasser aus dem Gefäße entnommen werden soll, so zapft man einmal den Teer vom Boden des Gefäßes ab. Das andere Mal läßt man die Flüssigkeit durch fortgesetzten Zufluß so weit steigen, daß das Ammoniakwasser durch eine oben liegende Öffnung abläuft und der Teerspiegel bis nahe an diese Öffnung steigt. Bei dieser Art des Betriebes ist dann die schräge

Fig. 2.



Rinne A_1B_1 in Absätzen oder Windungen durch die ganze Gefäßhöhe zu führen, damit bei jeder beliebigen Höhenlage der Flüssigkeitsspiegel WW_1 und TT_1 die einlaufende Flüssigkeit sich in der vorbeschriebenen Weise mit der angesammelten vereinigen kann.

Die Vorrichtung zur selbständigen Kontrolle der fraktionierten Destillation von Th. Silbermann (D. R. P. Nr. 186 876) soll eine sorgfältige Trennung der verschiedenen Destillationsprodukte ermöglichen, ohne Achtsamkeit seitens des Bedienungspersonals zu erfordern. Das Verfahren besteht darin, daß durch das Destillationsprodukt in einem Sammelgefäß ein Aräometer beeinflußt wird, welches bei seiner durch die veränderliche Dichte des Destillationsproduktes bedingten allmählichen Stellungsänderung einstellbare elektrische Kontakte betätigt. Diese Kontakte dienen dazu, um einerseits die Zuleitung nach dem für das Destillat von entsprechender Dichte bestimmten Behälter mittels elektrischer Steuerung zu öffnen, andererseits gleichzeitig die Zuleitung nach dem für das Destillat mit nächst tieferem Siedepunkt bestimmten Behälter zu schließen; zugleich wird an beliebiger Stelle, z. B. im Betriebsbureau ein optisches oder akustisches Zeichen gegeben. Die Kontakte werden bei Erreichung der Höchststellung des Aräometers mittels eines oberen Endkontaktes aus dem Bereich des Aräometers entfernt, um ein freies Absinken des Aräometers beim Entleeren des Meßgefäßes ohne Betätigung der geschlossenen Hähne zu bewirken. Diese Entleerung erfolgt mittels eines am Boden des Meßgefäßes angeordneten, durch den obersten Kontakt betätigten Hahnes, während gleichzeitig durch diesen Kontakt der Füllhahn des Meßgefäßes geschlossen wird. Bei der tiefsten Stellung des Aräometers werden die oberen Kontakte durch einen unteren Endkontakt wieder in Arbeitsstellung eingerückt. Bei Beginn der Destillation wird durch einen Schwimmer mittels eines besonderen Kontaktes der Füllhahn des Meßgefäßes geöffnet, der Entleerungshahn des letzteren geschlossen, die Zuleitung zum Behälter für das letztere Destillat geschlossen und die Zuleitung zum Behälter für das erste Destillat geöffnet.

Verfahren zur Verflüssigung bez. Flüssighaltung gereinigter, fast farbloser und haltbarer hochsiedender Steinkohlenteerdestillate von Knoll & Cp. (D. R. P. Nr. 175 384) ist dadurch gekennzeichnet, daß man ihnen hochsiedende Destillate von Wachholderteer oder anderen Holzteerarten oder Destillaten bituminöser Massen, wie Ichthyolöl, beimengt.

Verfahren zur Herstellung von Pech aus Teer oder Teerölen durch Erhitzen mit Schwefelsäure von M. Wendriner (D. R. P. Nr. 170932) ist dadurch gekennzeichnet, daß das in bekannter Weise mit Schwefelsäure in der Hitze behandelte Ausgangsmaterial mit überhitztem, gespanntem Wasserdampf behandelt wird, bis die Sulfurationsprodukte hydrolytisch gespalten sind und ein praktisch schwefelfreier, neutraler, wasserunlöslicher Rückstand hinterbleibt, der mit den durch den Wasserdampf abgetriebenen, event. fraktioniert auf-

zufangenden Kohlenwasserstoffen ganz oder teilweise innig verschmolzen wird.

Verfahren zur Gewinnung von Pech aus Teer unter gleichzeitiger Gewinnung von öligen und wässerigen Destillaten bei Temperaturen, welche unterhalb der bei der trockenen Destillation der betreffenden Rohmaterialien unter normalem Druck erforderlichen Arbeitstemperaturen liegen, von H. Nördlinger (D. R. P. Nr. 171 380), ist dadurch gekennzeichnet, daß Teer in der Wärme so lange mit einem kräftigen Strom von Luft, Sauerstoff oder ozonisierter Luft behandelt wird, bis der Rückstand die gewünschte Konsistenz besitzt, während die bei der Behandlung mit Luft u. s. w. entweichenden Dämpfe behufs Gewinnung öliger und wässeriger Destillate kondensiert werden (vgl. J. 1906, 110). — Gewöhnliches rohes Kreosotöl wird in einer Destillierblase mit vorliegendem Kühlgefäß auf etwa 100° erwärmt und nunmehr Luft hindurchgeblasen, wobei man die Temperatur allmählich bis auf 160° ansteigen läßt und das Öl so lange auf dieser Temperatur hält, als noch Destillate übergehen, bez. bis eine aus der Blase entnommene Probe in der Kälte pechartig erstarrt. Die hierbei erhaltenen Destillate trennen sich beim Absitzen in einen wässerigen und öligen, größere Mengen Naphthalin enthaltenden Teil. Von diesem wird der wässerige Teil abgezogen, worauf man den öligen Teil rektifizieren, auf Naphthalin verarbeiten oder sonstwie verwenden kann.

Zur Darstellung von o-Nitrobenzaldehyd werden nach A. Reissert (D. R. P. Nr. 186 881) 20 g der Diquecksilberverbindung des o-Nitrotoluols (Pat. 182 218) mit 4,2 g Kaliumnitrat und 40 g Wasser am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und nun, während die Flüssigkeit weiter im Sieden erhalten wird, 60 g 20proz. Schwefelsäure in kleinen Portionen durch den Kühler zugegeben. Diese Zugabe ist so zu regeln, daß eine Entwickelung brauner Dämpfe am oberen Ende des Kühlers während der ganzen Operation möglichst vermieden wird. Wenn der Niederschlag seine ursprüngliche gelbe Farbe verloren hat, extrahiert man die Reaktionsflüssigkeit und den darin enthaltenen Niederschlag mit Äther oder Benzol, schüttelt eventuell die erhaltene Lösung mit Natriumcarbonatlösung durch und verdunstet das Extraktionsmittel, wobei der o-Nitrobenzaldehyd zurückbleibt. — Oder 10 g der Diquecksilberverbindung werden mit 100 cc 10proz. Schwefelsäure zum Sieden erhitzt und darauf unter gleichzeitigem Durchleiten von Wasserdampf durch die Flüssigkeit 12 g 20proz. Salpetersäure langsam zufließen gelassen, wobei der o-Nitrobenzaldehyd überdestilliert. — Oder man verfährt wie oben angegeben, nur mit der Abänderung, daß man die Salpetersäure durch eine wässerige Lösung von 3 g Natriumnitrit ersetzt. Es ist nicht erforderlich, die Quecksilberverbindung vor der Oxydation zu reinigen, man kann vielmehr auch die mit Quecksilberoxyd und Quecksilber verunreinigte rohe Verbindung benutzen. — Oder 25 g der rohen Quecksilberverbindung werden mit 200 cc 5proz. Salpetersäure im Wasserdampfstrom erhitzt, wobei der o-Nitrobenzaldehyd überdestilliert.

Verfahren zur Herstellung von Nitrosobenzol und anderen Nitrosokörpern von O. Dieffenbach (D. R. P. Nr. 192519) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die entsprechenden Nitrokörper unter Verwendung neutraler Elektrolyten der Reduktion in Bädern ohne Diaphragmen unterwirft. 2 *l* 10proz. Natriumsulfatlösung werden mit 150 g Nitrobenzol stark verrührt und unter Verwendung einer Kathode von Nickeldrahtnetz sowie einer Anode von Blei mit einem Strom von 5 Amp. 8 Stunden lang elektrolysiert. Destilliert man das am Ende der Operation vorhandene Gemisch von Nitro- und Nitrosobenzol unter Zusatz von etwas freier Säure ab, so enthält das Destillat etwa 35 bis 40 g Nitrosobenzol. — Mit dem gleichen Gemisch von Natriumsulfatlösung und Nitrobenzol, wie oben, wird sowohl der Kathoden- als auch der Anodenraum eines Bades beschickt, das mit Diaphragma versehen ist und die gleichen Elektroden enthält wie oben. Während der 8stündigen Elektrolyse wird mehrmals die Anoden- mit der Kathodenlauge vertauscht, und, soweit nötig, dafür gesorgt, daß beide Laugen neutral bleiben. Das Nitrosobenzol wird in gleicher Weise, wie oben, abdestilliert und in der Menge von etwa 30 bis 35 g gewonnen. — Statt des Nitrobenzol in dem Elektrolyten zu suspendieren, kann man es auch durch geeignete Lösungsmittel, seien es wasserlösliche oder wasserunlösliche, in Lösung halten. Seine weitere Verarbeitung kann entweder im Gemenge mit dem noch unzersetzten Nitrobenzol oder nach vorheriger Isolierung erfolgen. — In gleicher Weise, wie das Nitrobenzol, kann man auch die verschiedensten anderen Nitrokörper zu den entsprechenden Nitrosokörpern reduzieren.

Verfahren zur Darstellung von Hydrazobenzol oder dessen Homologen, sowie anderen Hydrazoverbindungen von F. Darmstädter (D. R. P. Nr. 189312) ist dadurch gekennzeichnet, daß die entsprechenden Azoxyverbindungen in wässeriger Suspension bei Gegenwart von Alkalien oder Alkalisalzen und unter Anwendung eines Diaphragmas, sowie unter starker Bewegung der Kathodenlauge und Anwendung einer erheblich größeren Strommenge, als die Theorie erfordert, der elektrolytischen Reduktion unterworfen werden. Man reduziert so weit, bis alles Nitrobenzol verschwunden und zum größeren Teil in Hydrazobenzol umgewandelt ist, neben dem sich noch eine gewisse Menge Azoxybenzol vorfindet. Wird der Niederschlag von der Lauge getrennt und mit Salzsäure behandelt, so geht das Hydrazobenzol in lösliches, salzsaures Benzidin über, während das Azoxybenzol ungelöst bleibt und bei einer neuen Reduktionsoperation mit verarbeitet werden kann. Man gibt zum Beispiel in den Kathodenraum eines elektrolytischen Apparates 1 *l* 3proz. Natronlauge und 100 g Nitrobenzol, während als Anodenlauge eine 5- bis 10proz. Natronlauge dient. Anoden und Kathoden sind zweckmäßig aus Eisen oder Nickel hergestellt. Unter möglichst starker Bewegung der Flüssigkeit und Anwendung einer Stromdichte von 2 bis 3 Amp. pro qdcm Kathodenfläche werden 150 bis 200 Proz. der theoretischen Strommenge durch den Apparat geschickt; dann ist nahezu

alles Nitrobenzol in Hydrazobenzol übergeführt, welches in der oben angegebenen Weise weiter verarbeitet werden kann. — Das gleiche Verfahren, wie zur Reduktion von Nitrobenzol läßt sich auch zur Reduktion von Nitrotoluol und anderen Nitrokohlenwasserstoffen, sowie von Nitrophenoläthern und anderen Nitroverbindungen anwenden, die in Hydrazokörpern überführbar sind. — Gibt man z. B. bei dem beschriebenen Versuch unter denselben Bedingungen wie dort anstatt 100 g Nitrobenzol die gleiche Menge o-Nitrotoluol oder o-Nitroanisol in den Kathodenraum, so erhält man die entsprechenden Mengen Tolidin bez. Dianisidin.

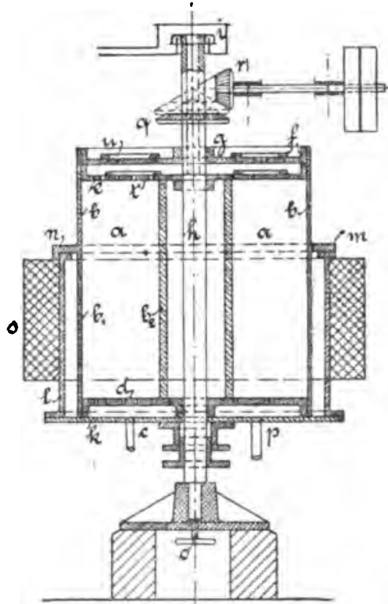
Verfahren zur Darstellung von Hydrazokörpern durch elektrolytische Reduktion der entsprechenden, in Alkali- oder Alkalisalzlösungen suspendierten Nitro- bez. Azoxykörper, von F. Darmstädter (D. R. P. Nr. 181116), ist dadurch gekennzeichnet, daß man den Elektrolyten geeignete, in Wasser unlösliche Lösungsmittel für die Reduktionsprodukte zusetzt, um zu verhüten, daß die letzteren sich in festem Zustande an den Kathoden und Diaphragmen ansetzen oder haften bleiben, und um ihre Entfernung aus dem Kathodenraum zu erleichtern. — Der Kathodenraum eines elektrolytischen Bades wird mit 1 *l* 3proz. Natronlauge nebst 100 g Nitrobenzol, gelöst in 300 g Benzol, beschickt, während man in den Anodenraum eine 5proz. Natronlauge einführt. Anoden und Kathoden können aus einem alkalilöslichen oder alkaliunlöslichen Metall bestehen, im letzteren Fall am besten aus Eisen oder Nickel. Unter starker Bewegung der Kathodenflüssigkeit führt man bei einer Stromdichte von 2 bis 4 Amp. auf 1 qd Kathodenfläche etwa 150 Amp. Stunden durch das Bad, wodurch etwa 80 bis 85 g Nitrobenzol zu Hydrazobenzol und etwa 15 bis 20 g zu Azoxybenzol reduziert werden. Beide Reduktionsprodukte lösen sich im Benzol auf und können nach beendeter Reaktion leicht von der Oberfläche der Kathodenlauge abgezogen werden. Durch Zusatz der nötigen Menge Salzsäure zur Benzollösung wird das Hydrazobenzol in salzsaures Benzidin übergeführt, das in Wasser leicht löslich ist, während das Azoxybenzol im Kohlenwasserstoff gelöst bleibt und daher leicht von der wässerigen Benzidinchlorhydratlösung abgetrennt werden kann. Nach Zusatz von frischem Nitrobenzol kehrt die azoxybenzolhaltige Benzollösung wieder in den Kathodenraum des Bades zurück. — In ähnlicher Weise wie bei der Darstellung von Hydrazobenzol bez. Benzidin verfährt man auch bei der Herstellung anderer Hydrazokörper bez. der entsprechenden Benzidinderivate. — An Stelle von Benzol können auch andere indifferente Lösungsmittel, wie Toluol, Xylol u. s. w., und statt Natronlauge als Elektrolyten andere alkalische Laugen oder Alkalisalzlösungen, wie z. B. Kochsalzlösungen, event. unter Zusatz von alkalilöslichen Metalloxyden verwendet werden. — Ferner kann man, statt die Lösung der entstehenden Reduktionsprodukte direkt bei ihrer Entstehung zu bewirken, auch in der Weise verfahren, daß man das indifferente Lösungsmittel im Verlaufe oder erst nach Beendigung der Elektrolyse zusetzt und durch kurzes Verrühren mit der Kathodenlauge die Reduktionsprodukte extrahiert.

Verfahren zur Darstellung der freien aromatischen Hydroxylverbindungen aus ihren Alkalisalzen unter gleichzeitiger Gewinnung von Formiaten der Chemischen Fabrik Grünau Landshoff & Meyer (D. R. P. Nr. 192881) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkalisalze unter Druck bei Temperaturen über 150° mit Kohlenoxyd behandelt. Das Kohlenoxyd vermag sowohl das Phenolnatrium wie das Naphtholnatrium und auch die Alizarinschmelze zu zerlegen. Voraussetzung ist nur, daß man es bei der Bildungstemperatur der Formiate über 150° anwendet. Zu diesem Zwecke muß man das Kohlenoxyd unter Druck in die wässerigen Schmelzelösungen einleiten. Als günstigste Temperatur wurden etwa 170° und 13 bis 14 Atm. Druck gefunden. — Beim Phenol- und Naphtholnatrium löst man die fertigen Alkalischmelzen in Wasser, trennt vom ungelösten Sulfit und leitet in einem Druckkessel Kohlenoxyd bei 170° ein. Der Druckkessel ist mit einem zweiten unter fast gleichem Druck stehenden Kessel durch ein mit Wasser gekühltes Rohr verbunden. Das durch das Kohlenoxyd in Freiheit gesetzte Phenol bez. Naphthol destilliert mit Wasserdampf zusammen über, wird in dem Verbindungsrohr kondensiert und in dem zweiten Druckkessel aufgefangen. Man hat dafür zu sorgen, daß in dem Zersetzungskessel das abdestillierende Wasser kontinuierlich ersetzt wird. Das Kohlenoxyd wird von Generatorgasen geliefert, die sorgfältigst von Sauerstoff freizuhalten sind. Bei der Alizarinschmelze verläuft die Reaktion insofern anders, als das Alizarin in dem sich bildenden ameisensauren Natron aufgelöst bleibt. Durch einen geringen Zusatz von Mineralsäure kann man es zur Ausfällung bringen und durch Filtration von dem gelösten ameisensauren Salze trennen. Man neutralisiert die Lösung und dampft sie zur Gewinnung des Formiats ein.

Verfahren zur Extraktion aromatischer Aminoverbindungen aus den eisen- und eisenoxydulhaltigen Reduktionsmassen mit geeigneten Lösungsmitteln derselben Fabrik (D. R. P. Nr. 184497) ist dadurch gekennzeichnet, daß während der Extraktion die fein durchlochten Zwischenwände des Extraktors stark magnetisiert werden, wodurch die eisenhaltigen Rückstände angezogen und zurückgehalten werden. — Es werden z. B. 1250 k einer aus der Reduktion von α-Nitronaphthalin mittels Eisen herrührenden Masse, in der Hauptsache aus etwa 40 Proz. Naphthylamin und etwa 60 Proz. eisenhaltigen Rückständen bestehend, im geschmolzenen Zustande in dem Extraktionsraum *a* (Fig. 3 S. 26) eines eisernen Extraktors, der im wesentlichen aus einem doppelmanteligen Cylinder besteht, in welchem mittels leicht löslichen Flantschverschlusses *f* die beiden massiven Böden *g* und *k* und die gelochten Doppelböden *d* und *e* eingesetzt sind, mit 400 k Benzol vermischt. Gleichzeitig werden die fein durchlochten Zwischenwände b_1 des Extraktors durch eine Stromspule *s*, die um den Außencylinder *l* des Extraktionsapparates geführt ist, stark magnetisiert. Die eisenhaltigen Rückstände werden hierdurch fest an die Wandungen b_1 angezogen und

bilden auf diesen ein fein poröses Polster. Während der ganzen Operation wird die zu extrahierende Masse von dem Innencylinder b_2 b_2 aus durch Dampf, der zu diesem Raum durch die hohle Welle *h* bei *i* ein- und bei *o* austritt, auf etwa 50° gehalten. Ungefähr eine halbe Stunde nach der Einfüllung wird der auf der Welle *h* ruhende Extraktor mittels des ausrückbaren Kegelradgetriebes *q* und *r* in Rotation versetzt und dadurch die Extraktionsflüssigkeit in den Außencylinder *l* abgeschleudert, welcher durch die Flantsche *m* bez. *n* gegen den Innenmantel *b* abgedichtet ist, von wo sie durch die Stutzen *c* und *p* abgelassen werden kann. Durch zweimaliges Nachwaschen mit je 150 k auf 50° vorgewärmtem Benzol, ebenfalls unter Rotation des Extraktors, gelingt es, das α-Naphthylamin bis auf einen geringen Teil (0,3 bis 0,5 Proz.) von den Eisenrückständen zu trennen. Diese lassen sich nach dem Ausschalten des Stromes leicht von den Wänden des Extraktors loslösen und durch die Mannlöcher *t* und *u* aus dem Apparat entfernen. Die Trennung von Benzol und α-Naphthylamin in der Extraktionsflüssigkeit findet in der üblichen Weise durch Abtreiben mit Wasserdampf statt. Das übergehende Benzol kann nach der Abscheidung von Kondenswasser ohne weiteres wieder verwendet werden. Das zurückgebliebene α-Naphthylamin wird durch Destillation gereinigt. — Das Verfahren ist anwendbar auf alle Reduktionsmassen, welche Eisen als solches oder in der Form von Oxydul bez. Oxydulhydrat enthalten. Gegenüber dem bisher üblichen Extraktionsverfahren stellt die neue Methode insofern einen wesentlichen Fortschritt dar, als die Extraktion mit ungefähr dem dritten Teile des Lösungsmittels und in etwa einem Drittel der Zeit bewirkt wird und somit eine viel bessere Ausnutzung der Apparatur ermöglicht.

Fig. 3.



Verfahren zur Darstellung von p-Aminobenzoesäurealkaminestern von E. Merck (D. R. P. Nr. 189 335) besteht darin, daß man Chloräthyldialkylamine der allgemeinen Formel $\frac{\text{Alkyl}}{\text{Alkyl}}{>}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$ auf p-aminobenzoesaure Salze einwirken läßt. — 18 Teile Chloräthyldiäthylamin werden mit 25 Teilen p-aminobenzoe-

saurem Natrium, welches sorgfältig getrocknet ist, innig verrieben und dann etwa eine Stunde auf 120 bis 130° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird in Wasser gelöst, die Base nach Zugabe von Kalilauge mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, mit Kaliumcarbonat getrocknet und eingedunstet. Der Rückstand wird mit verdünnter Salzsäure neutralisiert, bis zur Kristallisation im Vakuum eingedampft, die Kristallmasse abgepreßt und aus Alkohol umkristallisiert. Die Substanz ist das Monochlorhydrat des Aminobenzoesäureesters des Diäthylaminoäthanols und zeigt den Schmelzpunkt 156° sowie den der Formel $C_{13}H_{20}N_2O_2HCl$ entsprechenden Stickstoffgehalt. — An Stelle des Chloräthyldiäthylamins können andere Chloralkyldialkylamine Anwendung finden, auch kann die Umsetzung in indifferenten Lösungsmitteln erfolgen.

Verfahren zur Darstellung von Tertiärbutylxylol und Tertiärbutyltoluol der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 184230) besteht darin, daß man Isobutylen $\frac{CH_3}{CH_3}>C:CH_2$ auf m-Xylol oder Toluol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid oder ähnlichen Kondensationsmitteln einwirken läßt, wobei man zur Einleitung der Reaktion anfangs entweder Chlorwasserstoff durchleitet oder eine geringe Menge Halogenbutyl zugibt. In drei Woulffschen Flaschen werden je 5 k m-Xylol, 200 g Aluminiumchlorid, 50 g Butylchlorid vorgelegt und bei etwa 10° ein langsamer Strom von Isobutylengas in der Weise eingeleitet, daß das Gas, welches in der ersten Flasche nicht absorbiert wird, von der zweiten bez. dritten aufgenommen werden kann. Wenn in der ersten Flasche kein Gas mehr aufgenommen wird, so wird die Flasche entleert, wieder von neuem beschickt und als dritte Flasche angeschlossen u. s. w. Der Inhalt von mehreren Flaschen wird mit Wasser gewaschen, das Öl abgeschieden und der fraktionierten Destillation unterworfen. Das Produkt siedet bei 200 bis 203°. Der Vorlauf wird bei weiteren Operationen an Stelle von Xylol wieder benutzt. — Statt Butylchlorid kann Butylbromid genommen werden oder Salzsäure bez. Bromwasserstoffsäure kurze Zeit durch die Apparatur geleitet werden. Das Aluminiumchlorid kann ganz oder teilweise durch Magnesiumchlorid, Chlorzink, Eisenchlorid und ähnliche Körper oder deren Bromide ersetzt werden. Die Menge der Kondensationsmittel und die Reaktionstemperatur können stark verändert werden. — Oder im gleichen Apparate werden je 5 k Toluol und 200 g Aluminiumchlorid vorgelegt, durch die Apparatur wird Chlorwasserstoffgas etwa $^1/_4$ Stunde und Isobutylengas so lange durchgeleitet, bis das Gas in der ersten Flasche nicht mehr aufgenommen wird. Die Flasche wird ausgewechselt, neu beschickt und wieder als dritte Flasche angeschlossen u. s. w. Der Inhalt von mehreren Flaschen wird weiter so behandelt, wie eben angegeben ist. Das herausfraktionierte Produkt siedet bei 187° bis 190°. Der Vorlauf wird zum Beschicken von neuen Flaschen statt Toluol benutzt.

Verfahren zur Darstellung von Leukokörpern der Indophenolreihe der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 184 601) besteht darin, daß man Chinonmonimine auf aromatische Aminokörper mit freier Parastellung im Verhältnis ihrer Molekulargewichte und in verdünnter salzsaurer Lösung einwirken läßt, derart, daß das Imin sich dem Amin gegenüber niemals im Überschuß befindet. — Eine kalte wässerige Lösung des aus 14,6 k salzsaurem p-Aminophenol durch Einwirkung der berechneten Menge Eisenchloridlösung erhaltenen Chinonimins wird in der Kälte mit einer Lösung von 18 k salzsaurem α-Naphthylamin vermischt. Das Leukoindophenol scheidet sich sofort ab, wird von den Laugen durch Filtration getrennt und ausgewaschen. Es kann für die weitere Verarbeitung, z. B. zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen, entweder unmittelbar benutzt werden oder aber zunächst in Schwefelnatrium gelöst und aus dieser Lösung durch vorsichtiges Ansäuern oder durch Zusatz von Bicarbonat wieder ausgefällt werden. — In ähnlicher Weise verläuft die Leukoindophenolbildung, wenn man an Stelle des α-Naphthylamins o-Toluidin, Äthyl-o-toluidin u. s. w. anwendet, oder wenn man von solchen Chinoniminen ausgeht, welche aus substituiertem p-Aminophenol, wie z. B. o-Chlor-p-aminophenol, erhalten werden. — Es lassen sich fernerhin an Stelle der Basen auch deren Sulfosäuren verwenden, in welchen die Parastellung zur Aminogruppe unbesetzt ist. Fügt man beispielsweise die Lösung des Chinonimins, wie sie nach dem gegebenen Beispiel erhalten wird, zu einer Lösung von 24,6 k des Natriumsalzes der α-Naphthylamin-6-sulfosäure, so entsteht fast augenblicklich ein Niederschlag des Leukoindophenols, das sich in verdünnten Alkalien leicht auflöst und an der Luft rasch oxydiert.

Verfahren zur Herstellung von Leukokörpern der Indophenolreihe der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 184 651) besteht darin, daß man Chinondiimine auf Phenole mit freier Parastellung im Verhältnis ihrer Molekulargewichte und in verdünnter salzsaurer Lösung einwirken läßt, derart, daß das Imin sich dem Amin gegenüber niemals im Überschusse befindet. Die aus 13,6 k Dimethyl-p-phenylendiamin durch Oxydation vermittels Eisenchlorid erhaltene Lösung des Chinondiimins wird zu einer Lösung von 9,4 k Phenol in Wasser unter Abkühlung und gutem Rühren zugegossen. Das gebildete Leukoindophenol scheidet sich rasch aus und seine Abscheidung wird durch Zusatz von Kochsalz vervollständigt. — Die aus 18,8 k p-Phenylendiaminsulfosäure durch Oxydation erhaltene Chinondiiminsulfosäure läßt man in eine abgekühlte Lösung von 10,8 k o-Kresol einlaufen. Es bildet sich nach kurzem Rühren ein Niederschlag, der sich in Alkalien löst; die alkalische Lösung des Leukoindophenols färbt sich an der Luft durch Oxydation rasch blauviolett. — Das Chinondiiminderivat, welches durch Oxydation von 28 k p-Aminodiphenylaminsulfosäure erhalten wird, gibt man zu einer Lösung von 9,4 k Phenol; die Bildung der Leukoindophenolsulfosäure erfolgt sehr rasch, durch vor-

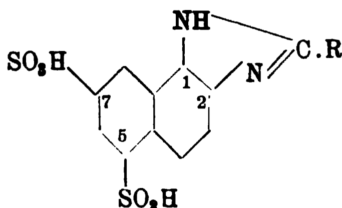
sichtiges Ansäuern mit Salzsäure wird die Säure als schwach grün gefärbter Niederschlag ausgeschieden; sie löst sich in verdünnten Alkalien mit schwach rötlicher Farbe. — In der gleichen Weise geschieht die Darstellung von Leukoindophenolen aus anderen Chinondiiminderivaten bez. anderen Homologen und Substitutionsprodukten des Chinons mit freier Parastellung.

Verfahren zur Darstellung von Tetraalkyldiaminodiphenylmethanmonosulfosäuren der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 183793) besteht darin, daß man Formaldehyd auf ein molekulares Gemenge von Dimethylbez. Diäthylanilin und Dimethylanilin-m-solfosäure einwirken läßt. 62,5 k dimethylmetanilsaures Natrium (etwa 90proz.), 30 k Dimethylanilin werden mit 100 *l* Wasser und 30 k Schwefelsäure (66° Bé.) in Lösung gebracht. Nach dem Abkühlen auf etwa 15° werden 19 *l* 40proz. Formaldehydlösung zugesetzt. Es findet langsam Temperatursteigerung statt. Die Masse wird 48 Stunden auf etwa 25 bis 30° gehalten, dann mit 520 *l* Wasser verdünnt und zum Abstumpfen der überschüssigen Schwefelsäure mit einer Lösung von 18 k Soda in 100 *l* Wasser versetzt. Die sich dabei in Gestalt kleiner Tröpfchen ausscheidende Methansulfosäure wird bald kristallinisch. Sie wird abgenutscht, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Natriumsalz der Tetramethyldiaminodiphenylmethansulfosäure scheidet sich aus seiner wässerigen Lösung auf Zusatz von Kochsalzlösung in Gestalt feiner Nädelchen aus. Die Säure löst sich leicht in Mineralsäuren; sie wird aus den Lösungen ihres Natriumsalzes durch Zusatz verdünnter Essigsäure abgeschieden. — Ersetzt man in vorstehendem Beispiel das Dimethylanilin durch die äquivalente Menge Diäthylanilin und arbeitet im übrigen wie angegeben, so erhält man die Dimethyldiäthyldiaminodiphenylmethanmonosulfosäure. Die Eigenschaften dieser homologen Methansulfosäure entsprechen denjenigen der Methylverbindung.

Verfahren zur Darstellung einer 3-Aminophenyl-5-oxy-1.2-naphthimidazoldisulfosäure derselben Aktiengesellschaft (D. R. P. Nr. 186883) besteht darin, daß man die 3-Aminophenyl-5-oxy-1.2-naphthimidazol-7-sulfosäure in der Wärme mit rauchender Schwefelsäure behandelt. — 1 Teil 3-Aminophenyl-5-oxy-1.2-naphthimidazol-7-sulfosäure wird mit 4 Teilen rauchender Schwefelsäure von 25 Proz. Anhydridgehalt bei Wasserbadtemperatur behandelt, bis eine alkalisch gemachte Probe mit Tetrazodiphenyl einen löslichen Farbstoff ergibt. Dann wird in Eiswasser gegossen und die ausgeschiedene Disulfosäure abfiltriert. Die Disulfosäure ist ein schwach gefärbtes Pulver, in Wasser wenig, leicht in Alkalien löslich. Von der Monosulfosäure unterscheidet sie sich durch die Unlöslichkeit in Mineralsäuren. An Stelle der rauchenden Schwefelsäure von 25 Proz. Anhydridgehalt kann auch eine rauchende Schwefelsäure von höherem oder niedrigerem Anhydridgehalt angewendet werden; mit steigender Konzentration der rauchen-

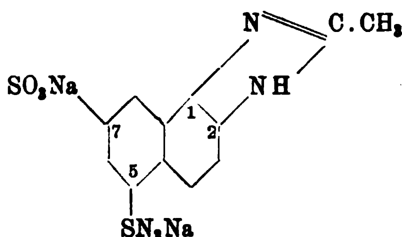
den Schwefelsäure kann die Temperatur, bei welcher die Sulfurierung erfolgt, erniedrigt bez. die Zeitdauer des Sulfurierungsprozesses abgekürzt werden.

Verfahren zur Darstellung von μ-substituierten Derivaten der 5-Oxy-1.2-naphthimidazol-7-sulfosäure der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 181178) besteht darin, daß man die entsprechenden Derivate der 1.2-Naphthimidazol-5.7-disulfosäure von der allgemeinen Formel:

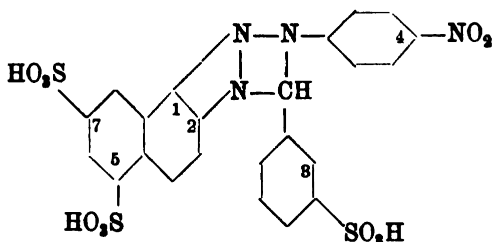


(R = Alkyl oder Aryl bez. substituiertes Aryl, wobei die Substitution durch die Nitro- oder Aminogruppe ausgenommen ist) mit Ätzalkalien verschmilzt. Eine saure Lösung von 34 Teilen 1.2-Diaminonaphthalin-5.7-disulfosäure oder die entsprechende Menge des bei der Reduktion von Sulfanilsäure-azo-2-naphthylamin-5.7-disulfosäure unmittelbar entstehenden Rohproduktes wird mit 11 Teilen Benzaldehyd einige Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Phenyl-1.2-naphthimidazol-5.7-disulfosäure abfiltriert und nötigenfalls durch Umlösen gereinigt. — 14 Teile p-Nitranilin werden mit 50 Teilen HCl von 12° Bé. und 7 Teilen Natriumnitrit diazotiert und mit einer Lösung von 35 Teilen 2-naphthylamin-5.7-disulfosaurem Natrium zum Azofarbstoff vereinigt. Nach beendeter Kombination erwärmt man die rote Lösung und setzt ihr langsam 11 Teile Benzaldehyd zu. Es bildet sich zunächst die dunkelviolett gefärbte Benzylidenaminoazoverbindung, die sich beim Kochen schnell in das Triazinderivat umlagert, was man an der Entfärbung der Lösung erkennt. Beim Erkalten scheidet sich nach Zusatz von wenig Kochsalz die Phenylnaphthodihydro-α-triazin-5.7-disulfosäure ab. Sie läßt sich in Form von gelblichen Kristallen aus heißem Wasser erhalten, in dem sie leicht löslich ist. In kaltem Wasser löst sie sich wenig. Das neutrale Natriumsalz ist sehr leicht löslich. Kocht man vorstehende Nitroverbindung mit 300 Teilen Eisenspänen und 30 Teilen HCl von 12° Bé. in 500 Teilen Wasser, so findet Reduktion der Nitrogruppe und gleichzeitige Spaltung in p-Phenylendiamin und Phenyl-1.2-naphthimidazol-5.7-disulfosäure statt, die aus der durch Soda vom Eisen befreiten, mit Salzsäure angesäuerten heißen Lösung in feinen Nädelchen kristallisiert. Trocken und zerrieben stellt sie ein weißes Pulver dar, vermutlich das Mononatriumsalz. Das Produkt ist identisch mit der nach Beispiel 1 erhaltenen Säure. — Zur Überführung der μ-Phenyl-1.2-naphthimidazol-5.7-disulfosäure in das Oxyderivat wird 1 Teil des wie vorstehend her-

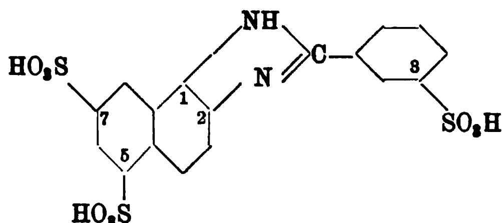
gestellten Produkts mit 6 Teilen 50proz. Kalilauge 2 Stunden auf 160 bis 180° erhitzt. Aus der in Wasser gelösten Schmelze wird die neue μ-Phenyl-5-oxy-1.2-naphthimidazol-7-sulfosäure ausgesäuert. Sie bildet trocken ein fast weißes Pulver, das schwer in Wasser, leicht in Alkalien löslich ist. — In die Farbmasse, entstanden durch Kombination der Diazolösung aus 13.8 k p-Nitranilin und 34,7 k 2.5.7-naphthylamindisulfosaurem Natron, läßt man bei 15° unter Rühren die 4,4 k Reingehalt entsprechende Menge Acetaldehyd einlaufen. Die Bildung der Anhydroverbindung ist nach kurzer Zeit beendet; alsdann wird die Temperatur langsam gesteigert und 1 Stunde auf 95° gehalten, wobei unter Triazinbildung eine braungelb gefärbte Lösung entsteht, aus welcher das Triazin durch Kochsalz abgeschieden wird. Nach der Reduktion mit Eisen und Salzsäure wird das Reaktionsprodukt durch Salzsäure ausgefällt, abgesaugt und getrocknet. Die so erhaltene Verbindung ist ein in kaltem Wasser schwer lösliches, schwach gelblich gefärbtes Pulver, das wahrscheinlich das saure Natriumsalz darstellt; in Alkalien ist es leicht löslich. Andererseits kann man nach der Reduktion das Eisen mittels Soda entfernen, die Reduktionsflüssigkeit zur Trockne und das imidazoldisulfosaure Natrium in dieser Form zur Verschmelzung bringen. — Zur Überführung in die Oxyimidazolmonosulfosäure werden 38,6 k des so gebildeten imidazoldisulfosauren Natrons folgender Konstitution:



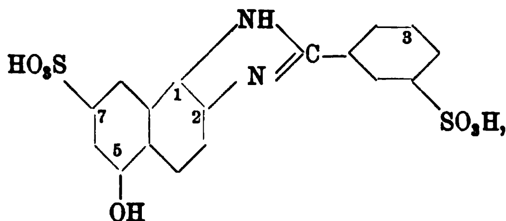
in 200 k Kalilauge von 50 Proz. eingetragen und unter Rühren erhitzt. Die Schmelze wird etwa 1 Stunde auf 170° gehalten, auf Eis gebracht und mit Salzsäure gefällt. An der Luft färbt sich der Niederschlag leicht rötlich und bildet nach dem Trocknen ein schwach rötlichgraues Pulver. — Die μ-Methyl-5-oxy-1.2-naphthimidazol-7-sulfosäure ist unlöslich in Wasser, leicht löslich mit blauer Fluorescenz in kohlensauren oder kaustischen Alkalien, aus deren Lösung sie durch Säuren wieder als rein weißer Niederschlag gefällt wird. — 14 Teile p-Nitranilin werden mit 50 Teilen Salzsäure von 12° Bé. und 7 Teilen Nitrit diazotiert und mit 35 Teilen 2-Naphthylamin-5.7-disulfosäure (neutrales Natriumsalz) kombiniert. Die saure Farblösung wird mit der molekularen Menge Benzaldehyd-3-sulfosäure gekocht und die wenig gefärbte Lösung des Triazins mit Kochsalz versetzt. Beim Erkalten kristallisiert die 3-Sulfo-C-phenyl-4-nitro-N-phenyl-1.2-naphthodihydro-α-triazin-5.7-disulfosäure



bez. ihr saures Natriumsalz aus als rötlichgelber Körper. Durch Reduktion mit Eisenchlorür erhält man die μ-3-Sulfophenyl-1.2-naphthimidazol-5.7-disulfosäure



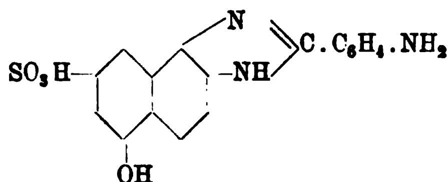
als farbloses, in Wasser ziemlich leicht lösliches Pulver. Aus saurer Lösung läßt sich die Trisulfosäure aussalzen. — Zur Abschmelzung wird 1 Teil dieser Verbindung mit 4 Teilen Kalilauge (60proz.) bei 175° während etwa 1 Stunde verschmolzen. Man gelangt so zur μ-3-Sulfophenyl-5-oxy-1.2-naphthimidazol-7-sulfosäure



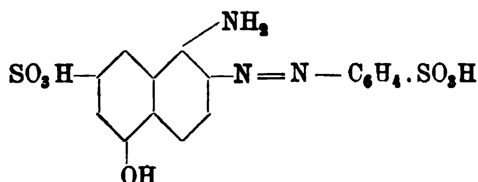
die aus der in Wasser gelösten Schmelze durch Mineralsäure gelblichweiß abgeschieden wird. In sodaalkalischer Lösung verbinden sich die vorstehend beschriebenen Oxyimidazolsulfosäuren mit Diazoverbindungen unter Bildung von rein roten bis blauen Azofarbstoffen, die alle substantiven Charakter besitzen.

Verfahren zur Herstellung von Aminooxyderivaten des Phenylnaphthimidazols der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 193350) besteht darin, daß man o-Diaminonaphtholsulfosäuren durch Einwirkung von Nitroderivaten des Benzaldehyds in die entsprechenden Benzylidenverbindungen überführt, diese durch Erwärmen in saurer Lösung in die Imidazole umwandelt und alsdann die Nitrogruppe reduziert, oder die Imidazobildung und die

Reduktion der Nitrogruppe in der Weise zu einer Operation vereinigt, daß man auf die Benzylidenverbindungen der o-Aminoazofarbstoffe saure Reduktionsmittel im Überschuß einwirken läßt. — 25,4 Teile der 1.2-Diamino-5-naphthol-7-sulfosäure werden mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt; man erwärmt auf etwa 50° und läßt eine Lösung von 15,1 Teilen m-Nitrobenzaldehyd in 30 Teile Alkohol zufließen. Es bildet sich sofort ein voluminöser gelblicher Niederschlag der Benzylidenverbindung; man gibt nun 20 Teile Salzsäure von 12° Bé. zu, erwärmt bis zum Kochen und läßt einige Zeit am Rückflußkühler sieden. Nach dem Erkalten filtriert man die ausgeschiedene m-Nitrophenyloxynaphthimidazolsulfosäure ab. Diese Säure ist unlöslich in kaltem, wenig löslich in heißem Wasser, sie löst sich leicht in verdünnten wässerigen, fixen oder kohlensauren Alkalien und kann aus diesen Lösungen durch Säurezusatz wieder ausgefällt werden. — Zur Reduktion des Nitroimidazolderivates löst man von diesem 39 Teile in 6 Teilen calcinierter Soda und 500 Teilen heißen Wassers, gibt zu der auf etwa 90° erwärmten Lösung 30 Teile einer 30proz. Essigsäure zu und trägt nach und nach 75 Teile Eisenspäne unter gutem Rühren ein. Nach beendeter Reduktion wird mit Soda alkalisch gemacht, vom Eisenschlamm filtriert und aus der hellbraun gefärbten Lösung das Aminoimidazolderivat:



durch Ansäuern als grauer Niederschlag erhalten. Das Produkt ist leicht löslich in verdünnten fixen oder kohlensauren Alkalien und wird aus diesen Lösungen durch Mineralsäure oder Essigsäure gefällt. Die alkalische Lösung des amidierten Imidazols läßt sich mit Diazoverbindungen kombinieren, wobei substantiv färbende Baumwollfarbstoffe von gelbroter bis blauroter Nuance entstehen, die sich auf der Faser diazotieren und entwickeln lassen. — Für die Darstellung der neuen amidierten Imidazole ist die vorherige Isolierung der Diaminonaphtholsulfosäure nicht erforderlich, man kann vielmehr unmittelbar die Reduktionslösung verwenden, welche man bei der Spaltung des entsprechenden Monoazofarbstoffes, z. B. des Azofarbstoffes:



erhält. — Eine durch Reduktion des Farbstoffes: Sulfanilsäure-azo-2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure erhaltene, 25,4 Teilen 1.2-Diamino-5-naphthol-7-sulfosäure entsprechende saure Lösung wird mit der molekularen Menge 3-Nitro-4-dimethylaminobenzaldehyd-6-sulfosäure sechs Stunden im Dampfbade erwärmt, dann mit Kreide neutralisiert und mit Eisenchlorür reduziert. Aus der eisenfreien Lösung wird nach dem Ansäuern mit Essigsäure durch Kochsalz das 3-Amino-4-dimethylamino-6-sulfophenyl-5-oxy-7-sulfo-1.2-naphthimidazol ausgesalzen. Getrocknet bildet es ein braunes Pulver, das sich in Wasser sehr leicht löst. — Eine weitere Vereinfachung des vorliegenden Verfahrens besteht darin, daß man die Bildung der Benzylidenverbindungen der Diaminonaphtholsulfosäure mit der Imidazolbildung unter Reduktion der Nitrogruppe vereinigt. Wird nämlich die durch Einwirkung von Nitrobenzaldehyden auf o-Aminoazofarbstoffe in der Kälte entstandene Nitrobenzylidenverbindung unmittelbar in überschüssiges Reduktionsmittel eingetragen, so findet unter Spaltung der Azogruppe und gleichzeitiger Reduktion der Nitrogruppe die Bildung des Aminoimidazols statt. — Oder der aus 24 Teilen 2.8-Aminonaphthol-6-sulfosäure und der Diazoverbindung von 17,3 Teilen Sulfanilsäure in saurer Kombinationsflüssigkeit erhaltene Monoazofarbstoff wird mit 15,1 Teilen p-Nitrobenzaldehyd, die vorher in dem doppelten Gewicht Alkohol gelöst waren, verrührt. Die sofort sich bildende Benzylidenverbindung trägt man in eine etwa 60° warme Lösung der berechneten Menge Zinnchlorür und konz. Salzsäure ein und erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade. Die bei der Reduktion sich intermediär bildende Benzylidenverbindung der Diaminonaphtholsulfosäure geht sofort in das Imidazol bez. in das entsprechende Aminoderivat über.

Verfahren zur Herstellung von Tetranitromethan von C. Claessen (D.R.P.Nr. 184229) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die beim Erhitzen von aromatischen Kohlenwasserstoffen oder deren Nitroderivaten mit hochprozentiger oder schwefelsäureanhydridhaltiger Salpeterschwefelsäure entstehenden gas- und dampfförmigen Produkte in der für die Isolierung wasserunlöslicher organischer Substanzen üblichen Weise auf Tetranitromethan verarbeitet. 1 k Salpeterschwefelsäure (40 Proz. H_2SO_4; 60 Proz. HNO_3) werden mit 1,1 k Oleum (50 Proz. SO_3) gemischt. Diese Mischung wird in eine $1^1/_2$ bis 2 *l* fassende Retorte eingefüllt und 70 g Nitrobenzol hinzugefügt. Man erwärmt zunächst nur auf etwa 80°, um das Nitrobenzol in Lösung zu bringen. Alsdann werden Kühler und Vorlage angelegt und die Temperatur sehr langsam auf etwa 100° gesteigert. Man beläßt auf dieser Temperatur, wobei dauernd Tetranitromethan und Salpetersäure abdestillieren. Nach Ablauf von 4 bis 6 Stunden erhöht man die Temperatur auf 120° und beläßt bei dieser Temperatur so lange, als noch Blasen in der Retorte aufsteigen (4 bis 6 Stunden). Aus dem Inhalt der Vorlage wird das Tetranitromethan entweder durch Abkühlung gewonnen oder in der Weise, daß man das Destillat in 0,5 *l* Wasser gießt, im Scheidetrichter

durchschüttelt und stehen läßt, wobei sich das Tetranitromethan als gelbes Öl absetzt. Es läßt sich durch weiteres Schütteln mit verdünnter Sodalösung als neutrales, fast farbloses Öl erhalten.

Verfahren zur Darstellung von Alkylacylverbindungen drei- und mehrfach halogenierter aromatischer Amine mit zwei zur Aminogruppe orthoständigen Chloratomen der Badischen Anilin- & Sodafabrik (D. R. P. Nr. 180203) besteht darin, daß man die Alkalisalze der Acylverbindungen mit Halogenalkylen behandelt. — 100 Teile as. Acettetrachloranilid (NH.Ac:Cl:Cl:Cl:Cl = 1:2:3:4:6), 250 Teile Alkohol, in welchem zuvor 7,5 Teile Natrium gelöst wurden, und 25 Teile Chloräthyl werden in einem Autoklaven etwa 24 Stunden im Wasserbad erhitzt bez. so lange, bis eine Abnahme des anfänglich auf 3 Atm. steigenden Druckes nicht mehr stattfindet. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wird der Rückstand zur Entfernung von Kochsalz mit warmem Wasser zum Schmelzen gebracht und gewaschen. Man kann ihn durch Destillation im Vakuum sowie durch Kristallisieren aus Alkohol reinigen; das as. Äthylacetyltetrachloranilid schmilzt bei 73 bis 74°. — 100 Teile as. Acettetrachloranilid, 250 Teile Holzgeist, in welchem zuvor 15 Teile Ätznatron gelöst wurden, und 20 Teile Chlormethyl werden in einem Autoklaven etwa 24 Stunden im Wasserbade erhitzt. Der Druck steigt bis zu etwa 6 Atm. Die Aufarbeitung geschieht wie unter Beispiel I angegeben ist. Das as. Methylacetyltetrachloranilid schmilzt, aus Alkohol kristallisiert, bei 96 bis 97°. — 100 Teile s. Acettetrachloranilid, 500 Teile Alkohol, in welchem zuvor 15 Teile Ätznatron gelöst wurden, und 50 Teile Benzylchlorid werden 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Aufarbeitung geschieht wie unter Beispiel I angegeben ist. Aus Alkohol kristallisiert schmilzt das s. Benzylacetyltetrachloranilid bei 97°. — 100 Teile as. Benzoyltetrachloranilid (Schmelzp. 204 bis 205°), 300 Teile Alkohol, in welchem zuvor 6,9 Teile Natrium gelöst wurden, und 38 Teile Benzylchlorid werden 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei Beispiel I. Das erhaltene as. Benzylbenzoyltetrachloranilid zeigt aus Alkohol kristallisiert den Schmelzp. 134°. — Die erhältlichen Produkte sollen in erster Linie als Campherersatzmittel bei der Fabrikation celluloidartiger Körper Verwendung finden.

Verfahren zur Darstellung von Alkylacylverbindungen drei- und mehrfach gechlorter aromatischer Amine mit zwei zur Aminogruppe orthoständigen Chloratomen der Badischen Anilin- & Sodafabrik (D. R. P. Nr. 180204) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkylverbindungen der genannten Amine mit Säurechloriden oder Säureanhydriden behandelt. 100 Teile s-Monomethyltrichloranilin (Smp. 28 bis 29°) werden mit 100 Teilen Eisessig und 20 Teilen Acetylchlorid im Wasserbad unter Druck erhitzt, bis eine Probe ein weiteres Fortschreiten der Reaktion nicht mehr erkennen läßt. Nach dem Ausblasen der Salzsäure wird etwa noch vorhandenes Acetylchlorid und Eisessig abdestilliert und der Rückstand durch Kristallisation aus einem

geeigneten Lösungsmittel, z. B. verdünntem Alkohol, gereinigt. Man erhält so das s-Methylacetyltrichloranilid vom Smp. 89 bis 90°. — Verwendet man an Stelle des s-Monomethyltrichloranilins die äquivalente Menge des Monoäthyltrichloranilins (Sp. 148 bis 153° bei 25 mm Druck) oder des s-Monobenzyltrichloranilins (Sp. 225 bis 227° bei 21 mm Druck), so erhält man das s-Äthylacetyltrichloranilin vom Smp. 50 bis 51° bez. das s-Benzylacetyltrichloranilin vom Smp. 61°. Verwendet man die entsprechenden Mengen der Alkylverbindungen des as.-Tetrachloranilins, so erhält man auch hier die Acetverbindungen dieser Basen. — Technisch einfacher und glatter gestaltet sich die Acetylierung mittels Essigsäureanhydrids. 100 Teile s-Monoäthyltrichloranilin (flüssig Sp. 148 bis 153° bei 25 mm Druck), 35 Teile Eisessig und 65 Teile Essigsäureanhydrid werden am Rückflußkühler 6 bis 8 Stunden erhitzt, bez. so lange, bis eine Probe die Vollendung der Reaktion (Abwesenheit von sekundärer Base) erkennen läßt. Man destilliert dann die Essigsäure ab und kristallisiert den Rückstand um. In gleicher Weise werden die Acetylderivate des s-Monomethyltrichloranilins und des s-Monobenzyltrichloranilins sowie der Alkylverbindungen des as. Tetrachloranilins und des Pentachloranilins erhalten. — 100 Teile s-Monoäthyltrichloranilin werden mit 50 Teilen Benzoylchlorid gemischt; es tritt starke Erwärmung ein. Zur Vollendung der Reaktion erhitzt man noch 1 Stunde im Ölbad von 150°; beim Erkalten erstarrt die Masse zum Kristallkuchen. Das aus Alkohol umkristallisierte s-Äthylbenzoyltrichloranilid schmilzt bei 127 bis 128°. — Die als Ausgangsmaterial dienenden Basen kann man durch Chlorieren der Chlorhydrate der Alkylverbindungen niederer chlorierter Aniline erhalten, und zwar: 1. die Alkylprodukte des s-Trichloranilins aus den entsprechenden Alkylprodukten des Anilins, 2. die Alkylprodukte des as.-Tetrachloranilins aus den entsprechenden Alkylprodukten solcher niederer chlorierter Aniline, welche ein Chloratom in Metastellung zur Aminogruppe enthalten, 3. die Alkylprodukte des Pentachloranilins aus den entsprechenden Alkylprodukten solcher niederer chlorierter Aniline, welche zwei Atome Chlor in Metastellung zur Aminogruppe enthalten. — Die nach dem Verfahren erhältlichen Produkte sollen in erster Linie als Campherersatzmittel bei der Fabrikation von celluloidartigen Körpern Verwendung finden.

Verfahren zur Darstellung von Dianthrachinonyl und dessen Derivaten der Badischen Anilin- & Sodafabrik (D. R. P. Nr. 180157) besteht darin, daß man Halogenanthrachinone und deren Derivate mit halogenentziehenden Metallen erhitzt. 10 Teile 1-Jod-2-methylanthrachinon werden mit 8 Teilen Kupferpulver innig zerrieben und in einem 210° heißen Metallbad erhitzt. Der Jodkörper schmilzt zunächst zusammen und nach kurzer Zeit tritt unter Entwickelung gelblicher Dämpfe Reaktion ein. Die Temperatur steigt im Reaktionsgemisch auf 290° und die Masse wird hart. Sobald die Temperatur zu sinken beginnt, wird sie durch äußere Wärmezufuhr noch etwa 1/4 Stunde auf 270° gehalten. Die erkaltete Masse wird alsdann

gepulvert und, wenn nötig, nochmals 10 Minuten auf 270° erhitzt. Um das auf diese Weise in guter Ausbeute entstandene 2.2'-Dimethyl-1.1'-dianthrachinonyl von Kupferjodür und unverändertem Kupfer zu befreien, kann man das gepulverte Reaktionsgemisch bei 50 bis 60° mit verdünnter Salpetersäure aufnehmen, nach 1 bis 2 Stunden absaugen und mit warmem Wasser waschen. Es läßt sich aus Xylol umkristallisieren und bildet dann gelbbraune Prismen, welche leicht in siedendem Nitrobenzol und siedendem Anilin löslich sind. Bei längerem Kochen wird die Lösung in letzterem dunkelbraun. Der Körper löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Analog verfährt man bei Anwendung anderer α-Halogenanthrachinone sowie von β-Halogenanthrachinonen.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 184495) behandelt man an Stelle der Halogenanthrachinone die aus den entsprechenden Aminoanthrachinonen dargestellten Diazoniumsalze mit Metallen in Gegenwart von Essigsäureanhydrid. — 20 Teile 1-Amino-2-methylanthrachinon werden gelöst in 250 Teilen Schwefelsäure 66° Bé.; dieser Lösung setzt man unter Rühren bei gewöhnlicher Temperatur allmählich 8 Teile festes Natriumnitrit zu. Sobald durch Probenahme keine unveränderte Aminoverbindung mehr nachzuweisen ist, gießt man die Diazolösung auf 500 Teile Eis, saugt das abgeschiedene Diazosulfat nach dreistündigem Stehen ab und wäscht mit ganz wenig kaltem Wasser, Alkohol und eventuell etwas Äther aus. 10 Teile dieses an der Luft getrockneten 2-Methyl-1-anthrachinondiazosulfats werden in 60 Teilen Essigsäureanhydrid aufgeschlemmt und mit 2 Teilen Kupferpulver versetzt. Es bildet sich unter Stickstoffentwickelung und schwacher Selbsterwärmung eine violette Lösung, die nach einigen Stunden einen gelblichweißen Niederschlag abscheidet. — Man erwärmt noch kurze Zeit auf dem Wasserbad, zersetzt dann das Acetanhydrid mit warmem Wasser und gibt eventuell zur Entfernung unveränderten Kupfers warme verdünnte Salpetersäure zu. Das auf diese Weise erhaltene 2,2-Dimethyl-1,1-Dianthrachinonyl wird abgesaugt und mit warmem Wasser gewaschen. — Analog verfährt man bei Verwendung anderer Aminoanthrachinone an Stelle des 1-Amino-2-methylanthrachinons.

Verfahren zur Darstellung von Indoxyl, dessen Homologen, Analogen und Derivaten der Badischen Anilin- & Sodafabrik (D. R. P. Nr. 188436) besteht darin, daß man acylierte Arylglycine von der Formel $\text{Aryl.N}\!<\!\begin{smallmatrix}\text{CO.R}\\ \text{CH}_2\text{.COOH}\end{smallmatrix}$ (R = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl) oder deren Analoge und Derivate, mit Ausnahme der Chloride und der in o-Stellung carboxylierten Substitutionsprodukte der erwähnten Acylarylglycine, mit Aluminiumhalogenid, zweckmäßig in einem Strom indifferenter Gase oder im Vakuum, auf höhere Temperaturen erhitzt. — Gleiche Teile von scharf getrocknetem und fein gepulvertem Acetylphenylglycin und frisch bereitetem, ebenfalls fein gemahlenem Aluminiumchlorid werden innig vermischt. Das Ge-

menge wird in ein geeignetes Gefäß, z. B. aus emailliertem Eisen, gebracht und die Luft durch getrockneten Wasserstoff verdrängt. Man erhitzt sodann in einem auf etwa 250° erhitzten Metall- oder Ölbad. Die Masse schmilzt alsbald zu einer rubinroten Flüssigkeit, welche lebhaft Chlorwasserstoff entwickelt. Nachdem die Gasbildung aufgehört hat, läßt man erkalten, wobei die Schmelze zu einer glasartigen Masse erstarrt. Diese wird in siedende verdünnte Natronlauge unter gleichzeitigem Einblasen von Luft eingetragen, wobei sofort Indigo gebildet wird. — Ein inniges Gemenge von 1 Teil Acettolylglycin mit 3 bis 4 Teilen Aluminiumchlorid wird in ein geeignetes Gefäß gebracht und letzteres möglichst vollkommen evakuiert. Man bringt es alsdann in ein auf 200 bis 220° erhitztes Metallbad. Unter kräftiger Chlorwasserstoffentwickelung schmilzt das Gemenge zu einer rubinroten zähen Flüssigkeit. Nach etwa halbstündigem Erhitzen ist die Gasbildung beendet; die Aufarbeitung der Schmelze erfolgt sodann wie bei Beispiel I. Das an die kälteren Teile des Gefäßes sublimierte Aluminiumchlorid kann zu weiteren Darstellungen dienen. — Ein Gemenge von 1 Teil Acetylphenylglycinkalium mit 3 Teilen wasserfreiem Aluminiumchlorid (beide fein gepulvert) wird während einer halben Stunde im Vakuum auf 230 bis 240° erhitzt. Unter lebhafter Reaktion schmilzt die Masse zu einer roten Flüssigkeit. Nach dem Erkalten wird in der oben beschriebenen Weise aufgearbeitet. — In 1 Teil Acetylphenylglycinäthylester werden unter Rühren und Kühlung mit Wasser 2 Teile wasserfreies Aluminiumchlorid in kleinen Portionen eingetragen. Die ersten Anteile rufen schon in der Kälte lebhafte Reaktion hervor. Ist alles Chlorid eingetragen, so wird im Wasserstoffstrom langsam auf 220 bis 230° erhitzt und während einer halben Stunde auf dieser Temperatur erhalten. Die Masse hat nun dasselbe Aussehen und wird in der gleichen Weise aufgearbeitet, wie in den obigen Beispielen angegeben ist. — An Stelle der in den vorstehenden Beispielen verwendeten acetylierten Glycine können auch durch andere fette oder aromatische Säurereste in der Iminogruppe substituierte Glycine der Benzol- oder Naphthalinreihe der allgemeinen Formel Aryl — N . Ac . CH_2 . COOH bez. die Salze oder Ester dieser Körper verwendet werden, die weiterhin auch im Arylkern in verschiedenster Art substituiert sein können. Man erhält auf diese Weise die betreffenden Indoxyle, die sich in bekannter Weise in die zugehörigen Indigofarbstoffe umwandeln lassen.

Verfahren zur Darstellung von Salzen der 1-Diazo-2-naphtholsulfosäuren der Badischen Anilin- & Sodafabrik (D. R. P. Nr. 189179) besteht darin, daß man auf die entsprechenden 1-Amino-2-naphtholsulfosauren Nitrite bei Gegenwart von Salzen der Alkalien, des Ammoniums oder der alkalischen Erden einwirken läßt. — Zu einer Mischung von 24 Teilen 1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure mit einer Lösung von 15 Teilen Kochsalz in etwa 20 Teilen Wasser läßt man eine Lösung von 7 Teilen Natriumnitrit in etwa 20 Teilen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter Rühren rasch ein-

fließen. Nach etwa $^3/_4$ Stunden ist die Diazotierung beendet. Es ist eine klare braungelbe Lösung entstanden, aus der sich bei längerem Rühren geringe Mengen des Natronsalzes der Diazoverbindung in Form von gelben Nädelchen ausscheiden. Durch Versetzen mit Salzsäure, Filtrieren der gefällten Diazooxydsulfosäure, Auswaschen mit verdünnter Salzsäure, Trocknen und Wiegen zeigt sich, daß die Diazotierung mit fast theoretischer Ausbeute verläuft. An Stelle von Kochsalz läßt sich in gleicher Weise z. B. Chlorkalium, Chlorammonium, Magnesiumsulfat u. s. w. verwenden.

Zur Darstellung von Benzanthronderivaten der Naphthanthrachinonreihe kondensiert die Badische Anilin- & Sodafabrik (D. R. P. Nr. 181176) an Stelle des Anthrachinons und der entsprechenden sauerstoffhaltigen Reduktionsprodukte (J. 1906, 56) Naphthanthrachinon oder dessen sauerstoffhaltige Reduktionsprodukte mit Glycerin. 10 Teile Naphthanthrachinon werden in 200 bis 300 Teilen Schwefelsäure 62° Bé. suspendiert und mit 10 Teilen Glycerin und 10 Teilen Anilinsulfat versetzt. Nach $^1/_2$- bis 1stündigem Erhitzen auf 150° ist die Reaktion beendet. Die rote Schmelze wird in Wasser gegossen, der Niederschlag filtriert und neutral gewaschen. Zur weiteren Reinigung wird er mit Aceton extrahiert, wobei ein Kondensationsprodukt vom Schmelzpunkt 186 bis 188°, welches als „Benz-naphthanthron" bezeichnet ist, begleitet von voraussichtlich isomeren, ganz analog sich verhaltenden Kondensationsprodukten, in Lösung geht und beim Eindampfen des Filtrats auskristallisiert. — Oder das Naphthanthrachinon wird zunächst folgendermaßen in seine Hydroverbindung übergeführt: 50 Teile Naphthanthrachinon werden mit 1000 Teilen Wasser angeteigt, mit 350 Vol. Natronlauge 30° Bé. versetzt, worauf man bei gewöhnlicher Temperatur unter Rühren 56 Teile Zinkstaub einträgt. Man erhitzt 4 bis 5 Stunden unter Luftabschluß auf 90°, saugt rasch in 200 Teile Schwefelsäure von 50° Bé. und 200 Teilen Eis ab, wodurch die Hydroverbindung des Naphthanthrachinons ausgefällt wird. Diese wird abfiltriert, gewaschen, gepreßt und (um Zersetzung zu vermeiden) in feuchter Form sofort weiter verarbeitet. Zur Darstellung des Kondensationsprodukts werden 105 Teile obiger Hydroverbindung feucht (erhalten aus 50 Teilen Naphthanthrachinon) mit 50 Teilen Anilinsulfat, 100 Teilen Glycerin, 800 Vol. Schwefelsäure von 62° Bé. eine Stunde auf 110° erhitzt. Die Schmelze wird in Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert, neutral gewaschen, abgepreßt und hierauf wie im vorhergehenden Beispiel aufgearbeitet. — 10 Teile Naphthanthrachinon (bez. die entsprechende Menge Naphthanthranol, dargestellt durch Reduktion von Naphthanthrachinon mit Eisessig und Zink bez. die entsprechende Menge der Hydroverbindung des Naphthanthrachinons) werden mit 200 Teilen Glycerin und 50 Teilen Chlorzink innig gemischt und etwa 2 bis 3 Stunden auf 200 bis 210° erhitzt. Die Schmelze wird in Wasser gegossen, filtriert und zur weiteren Reinigung event. noch mit Aceton extrahiert, wobei das Benz-

naphthanthron in Lösung geht. — Die Kondensationsprodukte von Naphthanthrachinon mit Glycerin liefern durch Erhitzen mit Ätzkali wertvolle blaue Küpenfarbstoffe.

Zur Herstellung von Säurenitrilen verwendet die Badische Anilin- & Sodafabrik (D. R. P. Nr. 181 723) statt der primären aromatischen Amine (J. 1905, 34) aromatische Hydrazine, und führt diese nach ihrer Umwandlung in die entsprechenden ω-Sulfosäuren mittels Formaldehydbisulfits durch die schließliche Einwirkung von Cyaniden in die entsprechenden Nitrile über. — Angewendet eine wässerige Lösung von 134 g oxymethylensulfosaurem Natrium und 108 g Phenylhydrazin. Man erwärmt unter Rühren auf dem Wasserbade behufs Herbeiführung der Kondensation. Diese erfolgt sehr rasch und beginnt bereits bei Temperaturen von 50 bis 60°. Nachdem sämtliches Phenylhydrazin verschwunden und vollkommen klare Lösung eingetreten ist, fügt man eine wässerige, 65 g 100proz. Cyankali enthaltende Lösung hinzu. Es tritt sofortige Abscheidung eines Öles ein, das von der wässerigen Schicht abgetrennt und mit verdünnter Essigsäure, in der es im Gegensatz zum Phenylhydrazin selbst unlöslich ist, durchgeschüttelt wird. Man erhält auf diese Weise ein dickes Öl, das nach dem Verseifen mit Salzsäure und Übersättigen mit Alkali durch eine starke Ammoniakentwickelung sich als Säurenitril zu erkennen gibt. — Verwendung eines Gemisches von Mono- und Dimethylanilin behufs Darstellung des Nitrils des Methylphenylglycins. Gegeben sei eine Mischung von Mono- und Dimethylanilin von unbekanntem Gehalt. Man behandelt zunächst nur eine Probe der Mischung mit einer zur Bindung des Monomethylanilins sicher ausreichenden Menge Formaldehydbisulfit und führt dadurch das Monomethylanilin in eine ω-Sulfosäure von der Konstitution $C_6H_5 . N\genfrac{}{}{0pt}{}{<CH_3}{<CH_2 . SO_3Na}$ über, während das Dimethylanilin unter diesen Umständen unverändert bleibt und daher durch einfache Scheidung oder Ausäthern oder analoge Weise leicht entfernt und bestimmt werden kann. Man behandelt nunmehr die Gesamtmenge der Mischung mit dem entsprechenden, durch die Vorprobe ermittelten Betrag an Formaldehydbisulfit, trennt das unverändert gebliebene Dimethylanilin von der ω-Sulfosäure und führt diese in das Nitril über. — In derselben Weise läßt sich auch ein Gemisch aus Anilin, Mono- und Dimethylanilin zur Darstellung von Nitrilen verwenden. — Die Trennung und Weiterverarbeitung des Basengemisches wird in nachstehender Weise durchgeführt: a) Behandlung des Basengemisches mit Formaldehydbisulfit, wodurch die Überführung des Anilins und Monomethylanilins in die entsprechenden ω-Sulfosäuren bewirkt wird; b) Abtrennung des unangegriffen gebliebenen Dimethylanilins durch Ausäthern oder Anwendung eines anderen geeigneten Lösungsmittels; c) Regenerierung der beiden Basen Anilin und Monomethylanilin durch Spaltung der ω Sulfosäuren; d) Behandlung des Gemisches von Anilin und Monomethylanilin mit Benzaldehydbisulfit, wobei nur das

Anilin reagiert, während das Monomethylanilin unverändert bleibt; e) Abtrennung des Monomethylanilins durch Ausäthern o. dgl.; f) Überführung der Benzaldehyd-Bisulfitverbindung des Anilins in das entsprechende Nitril und des Monomethylanilins in die Formaldehyd-Bisulfitverbindung sowie das Nitril des Methylphenylglycins. — Man kann auch die Reihenfolge der Operationen abändern: a) Behandeln des Basengemisches mit Benzaldehydbisulfit; b) Trennung der Mischung von Mono- und Dimethylanilin von der aus dem Anilin entstandenen ω-Sulfosäure; c) Behandlung der Mischung von Mono- und Dimethylanilin mit Formaldehydbisulfit, wobei nur das Monomethylanilin reagiert; d) Abtrennung des Dimethylanilins; e) Überführung der nach b) und c) gewonnenen ω-Sulfosäuren in die entsprechenden Nitrile. — Die quantitative Bestimmung des dem Nitril beigemengten Anilins erfolgt durch Analyse einer Probe. Man behandelt alsdann die Gesamtmenge des Nitrils mit der entsprechenden Menge Formaldehydbisulfit behufs Überführung des Anilins in die ω-Sulfosäure, während das Nitril unverändert bleibt, nach dem Abkühlen erstarrt und daher durch Filtration abgetrennt wird. Die wässerige Lösung kann bei der nächsten Operation der Nitrilbildung mit verwendet werden. In analoger Weise verfährt man bei der Reinigung anderer Nitrile, z. B. aus Formaldehyd und Monomethylanilin oder Phenylhydrazin oder aus Benzaldehyd und Anilin u.s.w. Handelt es sich beispielsweise um die Trennung der ω Cyanmethylanthranilsäure von beigemengter Anthranilsäure, so löst man das Gemisch in der entsprechenden Menge Soda, behandelt die Lösung mit Formaldehydbisulfit und trennt das Nitril von der ω-Sulfosäure durch Ansäuern mit einer Säure, z. B. Essigsäure oder schwefliger Säure, wodurch das Nitril ausgeschieden wird, während die ω-Sulfosäure gelöst bleibt. — Die erhältlichen Nitrile sollen teils als solche, teils als Zwischenprodukte für die Darstellung von Farbstoffen, photographischen und pharmazeutischen Präparaten Verwendung finden.

Zur Darstellung von Oxybenzanthronen erwärmt die Badische Anilin- & Sodafabrik (D. R. P. Nr. 187495) an Stelle der in β-Stellung eine oder mehrere Aminogruppen enthaltenden Aminoanthrachinone (J. 1906, 55), Oxyanthrachinone bez. deren Reduktionsprodukte oder Substitutionsprodukte dieser Körper mit Glycerin unter Zusatz von Kondensationsmitteln. 10 Teile 1-Oxyanthrachinon werden in 250 Teilen Schwefelsäure von 62° Bé. gelöst und mit 20 Teilen Glycerin und 15 Teilen Anilinsulfat versetzt. Die Mischung wird vorsichtig eine Stunde lang auf 150° erhitzt, wobei die Lösung eine rotbraune Farbe annimmt. Nach dem Erkalten wird in Wasser gegossen, wobei sich das gebildete Produkt in grünen Flocken abscheidet; es wird filtriert, gewaschen und gepreßt. — Man erhält so ein grünes Pulver, aus dem durch Extraktion mit Alkohol und Umkristallisieren des Extraktionsproduktes aus verdünntem Alkohol ein Körper gewonnen wird, der in gelben Nadeln vom F. P. 179,5° kristallisiert. Diese lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure gelb mit moosgrüner Fluorescenz. In

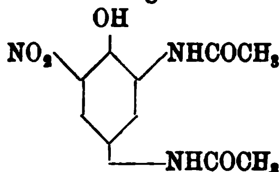
kalter verdünnter Natronlauge sind sie schwer löslich, leichter in heißer, und zwar mit gelber Farbe. — Oder 10 Teile 2-Oxyanthranol (erhalten aus dem 2-Oxyanthrachinon durch Reduktion mit Zinkstaub in verdünntem Ammoniak) werden in 250 Teilen Schwefelsäure von 62° Bé. gelöst und mit 20 Teilen Glycerin versetzt. Diese Mischung wird 1 Stunde lang auf 150° erhitzt und nach dem Erkalten in Wasser gegossen. Man erhält so ein grüngelbes Pulver, aus dem durch Kristallisation aus Alkohol und Xylol ein Körper in kleinen gelben Kriställchen vom F. P. 291° erhalten wird, der bei der Analyse auf 2-Oxybenzanthron stimmende Zahlen gab. — Die reine Verbindung löst sich in konzentrierter Schwefelsäure gelb mit moosgrüner Fluorescenz, in verdünnter Natronlauge ebenfalls gelb mit grüner Fluorescenz. Mit demselben Erfolg kann man statt einer Schwefelsäure von 62° Bé. auch Schwefelsäuren anderer Konzentration sowie konzentrierte Salzsäure oder Chlorzink als Kondensationsmittel verwenden. — 10 Teile Alizarin werden wie in Beispiel I angegeben, mit Glycerin kondensiert. Das Kondensationsprodukt stellt ein grünes Pulver dar, aus dem durch Kristallisation aus Alkohol ledergelbe Kristalle erhalten werden, die sich in konzentrierter Schwefelsäure rotgelb mit grünbrauner Fluorescenz, in verdünnter Natronlauge gelbbraun mit stark grüner Fluorescenz lösen. Es färbt die gebeizte Faser an. — An Stelle der in obigen Beispielen verwendeten Körper können mit ähnlichem Erfolg andere Oxyanthrachinone bez. deren Derivate mit Glycerin kondensiert werden. — 10 Teile 2-Oxyanthranol werden mit 30 Teilen Glycerin und 10 Teilen Chlorzink so lange auf 180° erhitzt, bis sich kein unverändertes Oxyanthranol mehr nachweisen läßt. Ist dieser Punkt erreicht, gießt man die Schmelze in Wasser, kocht auf, filtriert und trocknet. Das so erhaltene Kondensationsprodukt stellt ein braunes Pulver dar, das sich in konzentrierter Schwefelsäure gelbbraun mit grüner Fluorescenz, in verdünnter Natronlauge gelb mit ebenfalls grüner Fluorescenz löst. Der Körper ist mit dem nach Beispiel II erhaltenen identisch. — Die nach vorstehendem Verfahren erhältlichen Kondensationsprodukte sollen als Ausgangsmaterialien zur Darstellung neuer Anthracenfarbstoffe dienen bez. selbst als Farbstoffe Verwendung finden.

Verfahren zur Darstellung der 1.5-Aminonaphthol-7-sulfosäure von L. Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 188505) besteht darin, daß die 1.5-Aminonaphthol-2.-7-disulfosäure mit verdünnten Mineralsäuren erhitzt wird. — 22,3 k 1.5-Naphthylaminsulfosäure werden in 75 k Schwefelsäuremonohydrat gelöst, bei etwa 20° werden 80 k 63proz. Anhydrid eingetragen und die Sulfierung zuerst etwa 8 Stunden auf 90° und dann 30 Stunden auf 120° erwärmt. Man verdünnt mit Eis und fällt durch Zusatz von Kochsalz die gebildete Trisulfosäure in Form des Binatriumsalzes aus. — 43,7 k des trockenen Salzes werden bei 120° in 65 k schmelzendes Ätzkali eingetragen, wobei die Temperatur von selbst auf etwa 165° steigt. Man erhitzt dann noch so lange auf 175°, bis eine Probe die charakteristische grüne Fluorescenz der Trisulfosäure verloren hat und rein blauviolette Fluorescenz zeigt. Die Schmelze wird als-

dann verdünnt und angesäuert. Die 1.5-Aminonaphthol-2.7-disulfosäure scheidet sich beim Erkalten in Form des Mononatriumsalzes aus. — 81,2 k dieses Salzes werden in 550 *l* 10proz. Schwefelsäure im geschlossenen Gefäße 7 Stunden auf 130 bis 135° erhitzt. Die 1.5-Aminonaphtholsulfosäure scheidet sich beim Erkalten der Reaktionsflüssigkeit vollständig ab.

Verfahren zur Darstellung von Thiosalicylsäure (SH:COOH = 1:2) von Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 189 200) besteht darin, daß man o-Halogenbenzoesäuren mit Alkalisulfhydraten, zweckmäßig unter Zusatz von Kupfer oder Kupfersalzen, auf höhere Temperaturen erhitzt. 50 k o-Chlorbenzoesäure werden in einem eisernen Rührkessel mit wenig Wasser angerührt und durch Zugabe der theoretischen Menge Natronlauge (38,5 k 40° Bé.) in das Natronsalz übergeführt. Hierzu gibt man 100 k Kaliumsulfhydrat und eine Lösung von 0,2 bis 0,5 k Kupfervitriol oder auch fein verteiltem metallischen Kupfer. Man erhitzt unter stetem Rühren sehr allmählich auf 150 bis 200°. Nachdem das meiste Wasser weggedampft ist, färbt sich die anfänglich gelbweiß gefärbte Masse bald dunkelrötlich und schmilzt zu einer gleichmäßigen Masse zusammen. Man steigert die Temperatur auf etwa 250°; die Schmelze wird dickflüssig und die Temperatur steigt von selbst. Die Masse wird dann allmählich fest. Zur Isolierung der Thiosalicylsäure wird das Ganze in etwa 10 hl Wasser gelöst, die Lösung filtriert und im Filtrat die freie Säure durch Ansäuern mit Mineralsäuren als gelblichweißer kristallinischer Niederschlag ausgefällt. Die so erhaltene Säure ist fast rein und kann in dieser Form unmittelbar weiter verarbeitet werden. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Die Schmelze kann auch im geschlossenen Gefäß unter Druck und mit verdünntem Alkalisulfhydrat ausgeführt werden und verlangt hierbei eine längere Zeitdauer (6 bis 12 Stunden) und Temperaturen von 200 bis 250°.

Verfahren zur Darstellung von 6-Aminodiacetyl-2.4-diamino-1-phenol durch Einwirkung salpetriger Säure auf Diacetyl-2.4-diaminophenol und Reduktion der so erhaltenen Nitroverbindung. Nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 191 549) werden 104 k Diacetyl-2.4-diaminophenol mit 20 hl Wasser zu einen dünnen Paste verrührt und mit 2 hl Salzsäure versetzt. Hierzu läßt man unter lebhaftem Rühren eine Lösung von 105 k Nitrit fließen. Sofort beginnt die Stickoxydentwickelung und zugleich die Abscheidung der Nitroverbindung in Form gelber Nädelchen. Nach mehrstündigem Rühren wird abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. — Das Nitrodiacetyldiaminophenol ist in Alkohol leicht löslich, in Äther und Benzol schwer löslich. Schmelzpunkt 215°. Es besitzt folgende Konstitution



was namentlich auch dadurch bewiesen wird, daß es bei der Reduktion ein Derivat des o-Aminophenols liefert. — Zur Reduktion wird die ererhaltene Nitroverbindung mit etwa 5 hl Wasser angerührt, dann trägt man 400 k Schwefelsäure (50proz.) und 120 k Zinkstaub abwechselnd in kleinen Portionen ein. Die Temperatur wird auf 15° gehalten. Die gelbe Farbe verschwindet, und man hat schließlich einen Brei farbloser Kristalle des Sulfats der Aminoverbindung. Das Produkt wird abfiltriert und kann zur Reinigung in überschüssigem essigsauren Natron gelöst und aus der filtrierten Lösung mit Schwefelsäure wieder gefällt werden. Das freie 6-Aminodiacetyl-2.4-diaminophenol erhält man durch vorsichtiges Neutralisieren des Sulfats mit verdünnter Natronlauge in Form farbloser Nädelchen vom Schmelzpunkt 205°. Die Base ist in Wasser ziemlich leicht löslich, in Alkohol sehr leicht löslich und färbt sich an der Luft rasch dunkel. Das Chlorhydrat ist sehr leicht löslich, das Sulfat sehr schwer löslich in Wasser. Die Diazoverbindung ist ziemlich schwer löslich in Wasser und liefert wertvolle Azoderivate mit dem charakteristischen Verhalten der Orthoaminophenolderivate.

Verfahren zur Darstellung von Monoacetyltriamidobasen der Benzolreihe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. (D. R. P. Nr. 183843) besteht darin, daß man die o-p-Dinitroverbindungen des Acetanilids und Acet-o-toluidids mit gelinde wirkenden Reduktionsmitteln, wie Eisen und verdünnte Essigsäure oder Eisen und geringe Mengen Mineralsäure, behandelt. — 22,5 k gepulvertes 2.4-Dinitroacetanilid werden in ein heißes Gemisch von 60 k Eisenfeile, 2 bis 3 hl Wasser, 1,5 *l* Essigsäure von 30 Proz. unter Rühren eingetragen. Die Reduktion geht ohne äußere Wärmezufuhr vor sich und kann durch die Schnelligkeit des Zugebens geregelt werden. Zum Schluß erhitzt man noch einige Zeit, macht mittels Sodalösung alkalisch, filtriert heiß vom Eisenschlamm ab und wäscht mit heißem Wasser nach. Aus dem eingeengten Filtrat kristallisiert beim Erkalten das Acetyltriaminobenzol aus und wird durch Absaugen oder Abschleudern von der Mutterlauge getrennt. Für die Verwendung der neuen Base zu Farbstoffzwecken ist ihre Abscheidung in fester Form nicht erforderlich, man kann direkt ihre wässerige Lösung, wie sie bei der Reduktion erhalten wird, verwenden. Durch Umkristallisieren aus 2 bis 3 Teilen 80proz. Alkohols wird die Substanz chemisch rein in großen prismatischen Kristallen vom Schmelzpunkt 158 bis 159° erhalten. Sie ist sehr leicht löslich in heißem Wasser, schwerer in kaltem, schwer löslich in Alkohol und Benzol. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Kochen mit Eisessig geht das Acetylaminomethylbenzimidazol über. — 24 k des durch Weiternitrieren des nach Lellmann und Würthner (Ann. 228, 240) dargestellten Nitro-o-acettoluids erhältlichen 3.5-Dinitro-2-acettoluids werden in gepulvertem Zustande in ein kochend heißes Gemisch von 70 k Eisenfeile, 3 bis 4 hl Wasser und 1 *l* 30proz. Essigsäure allmählich eingetragen und gegen Ende der Reaktion noch einige Zeit unter gutem Rühren gekocht. Dann

wird mittels Sodalösung alkalisch gemacht und heiß filtriert. Das Filtrat erstarrt nach dem Eindampfen beim Erkalten zu einem Kristallbrei des Acetyltriaminotoluols. Diese Substanz ist im Wasser schwerer löslich als das Acetyltriaminobenzol, sie wird durch Umkristallisieren aus heißem verdünntem Alkohol in schwach gelblich gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 210 bis 211° erhalten. In ihrem sonstigen Verhalten gleicht sie ganz der im ersten Beispiel beschriebenen Base. — Die neuen Verbindungen sollen zur Darstellung von Azofarbstoffen Verwendung finden.

Ersatz der Sulfogruppen in der Anthrachinondisulfosäure der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 181722). 30 k 1.5-anthrachinondisulfosaures Kalium werden mit 4 hl 5proz. wässeriger Monomethylaminlösung im Autoklaven so lange auf etwa 150° erhitzt, bis keine unveränderte Disulfosäure mehr nachzuweisen ist. Nach dem Erkalten ist der Gefäßinhalt zu einem Kristallbrei erstarrt, welcher von der wenig gefärbten Mutterlauge durch Absaugen getrennt wird. Der so erhaltene Kristallbrei wird mit Wasser ausgekocht und filtriert. Hierbei bleiben geringe Mengen durch zweifache Substitution entstandenes symmetrisches 1.5-Dimethyldiaminoanthrachinon in großen Kristallen ungelöst zurück, während die 1.5-Methylaminoanthrachinonsulfosäure bez. deren Kaliumsalz in Lösung geht und beim Erkalten in langen violettbraunen Nadeln auskristallisiert. (Vgl. J. 1906, 68.) In analoger Weise wird aus 1.8-Anthrachinondisulfosäure die 1.8-Methylaminoanthrachinonsulfosäure sowie, durch Ersatz des Methylamins durch Ammoniak und Anwendung einer etwas höheren Temperatur, die 1.5- und 1.8-Aminoanthrachinonsulfosäure dargestellt. — Erhitzt man längere Zeit auf 160°, bis auch die intermediär gebildete 1.5-Methylaminoanthrachinonsulfosäure verschwunden ist (wobei man zweckmäßig von vornherein eine etwas stärkere, z. B. 10proz. Methylaminlösung verwendet), so erhält man einen Kristallbrei von ganz reinem symmetrischen 1.5-Dimethyldiaminoanthrachinon. In gleicher Weise werden die analogen Produkte, wie das symmetrische 1.8-Dimethyldiaminoanthrachinon, sowie 1.5- und 1.8-Diaminoanthrachinon erhalten. — 10 k 1.5-Anthrachinondisulfosäure werden mit 100 k p-Toluidin unter Rühren auf etwa 170° erhitzt, bis die Disulfosäure vollständig verschwunden und in einer aufgearbeiteten Probe keine wasserlösliche Farbstoffsulfosäure (intermediär gebildete 1.5-p-Tolylaminoanthrachinonsulfosäure) mehr nachzuweisen ist. Die Schmelze wird dann in verdünnte Salzsäure gegossen und der erhaltene Niederschlag aus Pyridin umkristallisiert. Man erhält so das bekannte 1.5-Di-p-tolylaminoanthrachinon. — Ganz analog verläuft die Reaktion bei Anwendung anderer primärer aromatischer Amine oder von 1.8-Anthrachinondisulfosäure.

Verfahren zur Darstellung von Coeroxonium- und Coerthioniumverbindungen der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 186882) besteht darin, daß man die α-Aryläther oder die α-Thioaryläther der Anthrachinonreihe mit sauren oder neutralen wasserentziehenden Mitteln behandelt, wobei man im

Falle der Verwendung von Schwefelsäure als wasserentziehendes Mittel die Reaktionsbedingungen so wählt, daß keine Bildung von Anthrachinonaryläthersulfosäuren eintritt. 10 k Erythrooxyanthrachinonphenyläther werden mit 200 k Schwefelsäure von 65 bis 70 Proz. H_2SO_4-Gehalt am Rückflußkühler auf 160 bis 180° so lange (12 bis 18 Stunden) erhitzt, bis eine in die dreifache Menge Wasser gegossene Probe eine rotbraune Lösung gibt und sich nur wenig unveränderter Äther mehr abscheidet. Man verdünnt dann die Schmelze mit der dreifachen Menge Eiswasser und filtriert von unverändertem Phenoläther ab. Das dunkelrot gefärbte Filtrat enthält das Sulfat des Coeroxoniums gelöst. Die Coeroxoniumbase (Coeroxonol) kann daraus mit Ammoniak ausgefällt und durch wiederholtes Lösen in Schwefelsäure, Filtrieren und Wiederausfällen mit Ammoniak gereinigt werden. Man erhält so die Substanz in Form eines weißen kristallinischen Niederschlages, der unlöslich in Wasser ist. — Oder Erythrooxyanthrachinonphenyläther wird mit dem gleichen Gewicht Chlorzink zusammen in Essigsäure gelöst und darauf das Lösungsmittel in einem langsamen Strom von Salzsäure im Ölbade abdestilliert, wobei zum Schluß einige Zeit auf 180° erhitzt wird. Die Aufarbeitung geschieht durch Lösen in Alkohol und Eingießen in Ammoniak. Aus den Naphthyläthern der α-Oxyanthrachinone erhält man ganz analoge Verbindungen, welche als Benzocoeroxoniumderivate bezeichnet werden. — 1 Teil Erythrooxyanthrachinon-β-naphthyläther wird mit 20 bis 30 Teilen Schwefelsäure von 65 Proz. 8 bis 10 Stunden auf 165° erhitzt, wobei die ursprünglich grüne Farbe der Schmelze in eine rein violette übergeht. Durch Zusatz des gleichen Gewichts Wasser und Abkühlen wird das schwer lösliche violettschwarze Benzocoeroxoniumsulfat ausgefällt. Durch Übergießen mit Ammoniak oder Natronlauge wird die Carbinolbase (Oxoniumbase) erhalten. Sie ist leicht löslich in Alkohol und kristallisiert daraus in kaum gefärbten Kristallen vom Schmelzpunkt 186 bis 187°. Das dunkelviolette salzsaure Salz ist in Salzsäure von 15 Proz. verhältnismäßig leicht löslich. Gibt man zu dieser Lösung Eisenchlorid, so fällt ein sehr schwer lösliches schwarzviolettes Eisenchloriddoppelsalz aus, welches bei der Analyse Zahlen ergab, welche der Formel $C_{24}H_{13}O_2Cl \cdot FeCl_3$ entsprechen. — In ganz analoger Weise wird aus dem Erythrooxyanthrachinon-α-naphthyläther das Isobenzocoeroxonol bez. dessen Sulfat dargestellt. — Analoge Verbindungen werden aus den Aryläthern der übrigen α-Oxyanthrachinone und deren Derivaten erhalten. — 1 Teil Anthrachinon-α-thiophenoläther wird mit der 20- bis 30fachen Menge 65proz. Schwefelsäure auf 150 bis 170° erhitzt, wobei die anfangs grünliche Färbung allmählich in rotviolett übergeht. Man setzt das Erhitzen so lange fort, bis eine in die 20fache Menge 15proz. Salzsäure gegossene Probe keinen Niederschlag von unverändertem Thioäther mehr gibt. Die Reaktionsmasse wird darauf mit der gleichen bis doppelten Menge Wasser versetzt, wobei sich das violettrote Sulfat des Coerthioniums abscheidet. Durch Zerlegen des Sulfats mit Alkali erhält man

die Carbinolbase, welche aus Alkohol umkristallisiert werden kann. — In analoger Weise werden die Coerthioniumverbindungen aus den anderen α-Arylmercaptanen der Anthrachinonreihe dargestellt. — Die Coerthioniumsalze sind im allgemeinen intensiver gefärbt als die entsprechenden Coeroxoniumsalze.

Verfahren zur Darstellung eines Kondensationsproduktes aus Anthrachryson und Formaldehyd der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 184 768) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Formaldehyd auf alkalische Anthrachrysonlösungen einwirken läßt. 110 Teile Anthrachryson werden mit 65 Teilen Ätznatron in 1200 Teilen Wasser heiß gelöst, die Lösung, wenn nötig, filtriert und auf 20 bis 25° abgekühlt, worauf man 65 Teile 40proz. technischen Formaldehyds hinzufügt. Es beginnt alsbald die Ausscheidung eines granatroten, schwer löslichen, prächtig kristallisierenden Natronsalzes, welche nach einigen Stunden vollendet ist. Das Natronsalz wird abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Zur Darstellung des freien Kondensationsproduktes wird das Natronsalz in etwa 8000 Teilen heißen Wassers gelöst und mit Salzsäure zerlegt, wobei sich das Kondensationsprodukt in Form eines orangegelben Niederschlages abscheidet. Dieser wird abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Die Verbindung ist unschmelzbar und unlöslich oder nahezu unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Kondensationsprodukt mit blauroter Farbe, in verdünnter Natronlauge mit orangegelber Farbe zu dem oben erwähnten schwer löslichen Natronsalz. — Das Kondensationsprodukt soll zur Darstellung von anderen technisch wichtigen Verbindungen und Farbstoffen der Anthrachinonreihe Verwendung finden.

Verfahren zur Darstellung von Tetraalkyldiaminodibenzyltetraoxyanthrachinonen der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 184 807) ist dadurch gekennzeichnet, daß man das nach dem Verfahren des Pat. 184 768 aus Anthrachryson und Formaldehyd in alkalischer Lösung erhältliche Kondensationsprodukt mit Dialkylanilinen erhitzt. — In einer Retorte werden 10 Teile des Kondensationsproduktes aus Anthrachryson und Formaldehyd mit etwa 200 Teilen Dimethylanilin zum Sieden erhitzt. Hierbei löst sich das Kondensationsprodukt mit orangegelber Farbe in dem Dimethylanilin auf, während ein Gemenge von Dimethylanilin und Wasser überdestilliert. Die Umsetzung ist vollendet, sobald die Wasserbildung aufgehört hat und nur noch reines Dimethylanilin destilliert. Man läßt nun den Retorteninhalt auf etwa 100° erkalten und filtriert. Aus dem Filtrat kristallisiert beim Erkalten ein Teil des neuen Produktes aus, während man den in Lösung verbleibenden Rest durch Abdestillieren des Dimethylanilins im Wasserdampfstrom gewinnen kann. Das so gewonnene Produkt stellt eine orangegelbe Kristallmasse dar, welche sowohl saure als auch basische Eigenschaften zeigt: sie löst sich in verdünnten Ätzalkalien mit orangegelber, in verdünnten Mineralsäuren

mit gelber Farbe auf. In Wasser unlöslich, löst sich das Produkt beim Erwärmen in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln reichlich auf; aus Alkohol oder Holzgeist umkristallisiert, schmilzt es bei 272°. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Produkt mit roter, in 20proz. Oleum mit prächtig violetter Farbe, welche beim Erwärmen in grün umschlägt. Ersetzt man in obigem Beispiel das Dimethylanilin durch Diäthylanilin, so erhält man das bei 233° schmelzende Tetraäthyldiaminodibenzylanthrachryson, welches in allen übrigen Eigenschaften mit der homologen Verbindung übereinstimmt. — Die beschriebenen Produkte sollen als Ausgangsmaterialien zur Herstellung anderer technisch wertvoller Anthrachinonderivate und Farbstoffe Verwendung finden.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 188597) wird ein Gemenge von 55 Teilen Anthrachryson, 300 bis 400 Teilen Dimethylanilin, 1000 Teilen Alkohol (Sprit 96proz.) und 30 Teilen Formaldehyd (40proz.) unter Rückflußkühlung im Wasserbade so lange erhitzt, bis alles klar gelöst erscheint. Nunmehr wird der Alkohol abdestilliert und das unverbrauchte Dimethylanilin mit Wasserdampf abgetrieben. Das zurückbleibende rohe Reaktionsprodukt wird zum Zwecke der Reinigung in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung filtriert und das Filtrat mit Soda gefällt. Man erhält so das Tetramethyldiaminodibenzylanthrachryson in fast theoretischer Ausbeute. Das Verfahren bleibt das gleiche bei Anwendung äquivalenter Mengen anderer Dialkylaniline.

Verfahren zur Darstellung stickstoffhaltiger Derivate der Anthrachinonreihe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 184808) ist dadurch gekennzeichnet, daß man das nach dem Verfahren des Pat. 184768 aus Anthrachryson und Formaldehyd in alkalischer Lösung erhältliche Kondensationsprodukt mit primären aromatischen Aminen der Benzolreihe erhitzt. In einer Retorte werden 10 Teile des oben erwähnten Kondensationsproduktes aus Anthrachryson und Formaldehyd mit etwa 200 Teilen Anilin zum Sieden erhitzt; hierbei löst sich das Kondensationsprodukt mit orangegelber Farbe in dem Anilin auf, während ein Gemenge von Anilin und Wasser überdestilliert. Die Umsetzung ist vollendet, sobald die Wasserbildung aufgehört hat und nur noch reines Anilin destilliert. Man läßt nun den Retorteninhalt auf etwa 100° erkalten und filtriert. Aus dem Filtrat scheidet sich die neue Verbindung beim Erkalten ohne weiteres in Kristallen aus; einen gelöst bleibenden Anteil des Kondensationsproduktes kann man gewinnen, indem man das Anilin mit Wasserdampf abdestilliert. — Ähnliche Produkte erhält man, wenn man an Stelle des Anilins in obigem Beispiel Homologe des Anilins, namentlich Toluidin und Xylidin, zur Anwendung bringt; diese stimmen in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten mit der Anilinverbindung überein. — Die Verbindungen sollen zur Herstellung anderer technisch wichtiger Anthrachinonderivate und Farbstoffe verwendet werden.

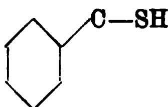
Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 188596) läßt man primäre aromatische Basen und Formaldehyd gleichzeitig, unter Zusatz fixer Alkalien,

auf Anthrachryson einwirken. Zu einem Gemenge von 55 Teilen Anthrachryson, 400 Teilen Anilin und 1000 Teilen Alkohol (Sprit 96proz.) fügt man unter Umrühren 30 Teile Formaldehyd 40proz. und 20 Volumteile konzentrierte Natronlauge (40° Bé.). Man erhitzt nun mit Rückflußkühlung so lange im Wasserbade, bis kein Anthrachryson mehr nachweisbar ist. Das fixe Alkali wird nun mit der berechneten Menge einer beliebigen Säure abgestumpft, worauf man den Alkohol abdestilliert und das überschüssige Anilin im Wasserdampfstrom abtreibt. Das zurückbleibende rohe Reaktionsprodukt wird zum Zwecke der Reinigung in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung von etwas Rückstand filtriert und mit Soda gefällt. — Das Verfahren bleibt das gleiche bei Anwendung äquivalenter Mengen anderer primärer Anilinbasen.

Verfahren zur Darstellung von Mercaptanderivaten hydroxylierter Phenazine der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 187 868) besteht darin, daß man im hydroxylierten Kern chlor- oder brom-substituierte Oxyazine oder deren am Azinstickstoff alkylierte oder arylierte Derivate mit Schwefelnatrium erhitzt. — Als eine für die Schwefelfarbstoffe charakteristische Gruppe wird bekanntlich die SH-Gruppe angesehen; die Schwefelfarbstoffe wären nach dieser Anschauungsweise als Mercaptane aufzufassen. Mit dieser Auffassung wäre auch die Eigenschaft der Schwefelfarbstoffe, schon als Leukoverbindungen eine außerordentliche Affinität zur Cellulose (Baumwollfaser) zu besitzen, sowie auch die außerordentliche Echtheit der Färbungen in Einklang zu bringen, so zwar, daß eine chemische ätherartige Verbindung zwischen Mercaptan (Leukoverbindung) und Cellulose zustande käme; es wäre eine gewisse Analage mit der so leicht — bereits in der Kälte — erfolgenden Bildung der Viscose (d. h. Xanthogensäureester der Cellulose) aus Schwefelkohlenstoff, Natronlauge und Cellulose vorhanden, denn wenn der Komplex

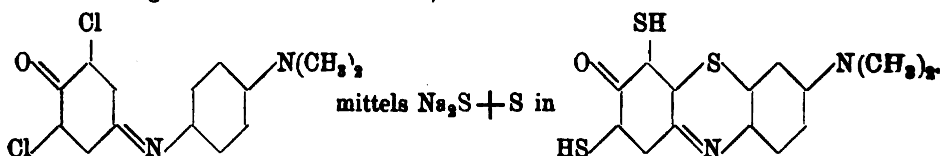


mit Cellulose in alkalischer Lösung leicht einen Ester bildet, erscheint die Bildung eines Celluloseäthers aus dem in Bezug auf die charakteristische SH-Gruppe ähnlich konstituierten Komplex



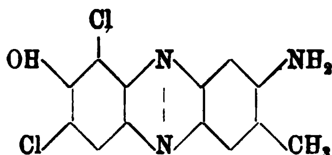
nicht unwahrscheinlich. — Mischt man die schwefelalkalische Lösung eines Schwefelfarbstoffs mit einer schwefelalkalischen Lösung von Viscose (Xantogensäureester der Cellulose), so wird der Schwefelfarbstoff, auch wenn die beiden Lösungen stark schwefelalkalisch gehalten wurden, also durchaus keine Veranlassung zum Ausfallen des leicht löslichen Schwefelfarbstoffs vorliegt, quantitativ ausgefällt, und zwar in Form einer festen Verbindung mit der Cellulose oder auch vielleicht deren Xanthogensäurederivat. — Die bisher für die Schwefelfarbstoffe in erster

Linie als charakteristisch angesehenen SH-Gruppen wurden seither nur durch direkte Schwefelung, also mittels eines tiefgreifenden, unter Schwefelwasserstoff-Entwickelung stattfindenden Substitutionsvorganges gebildet, also durch einen Eingriff in das Farbstoffmolekül, der oft nicht ohne teilweisen oder gänzlichen Zerfall des Moleküls oder der primär gebildeten Farbstoffzwischenstufen stattfinden wird. Im Gegensatz zu dieser Bildungsweise wurden in der französischen Patentschrift 328122 klar blaue Schwefelfarbstoffe beschrieben, die ihre Entstehung nicht nur einer unmittelbaren substituierenden Schwefelung durch Schwefel (und zwar dies nur so weit, als es den Ring-Schwefel des Methylenviolettkomplexes betrifft), sondern auch einem einfachen Austausch von Chlor gegen Sulfhydryl durch die Einwirkung des Schwefelnatriums unter Bildung von Kochsalz verdanken, z. B.:



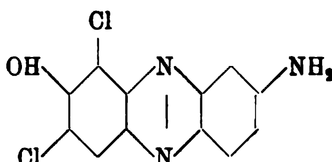
Die Schwefelfarbstoffbildung aus diesen chlorierten Indophenolen bez. deren Leukoverbindungen ging mit großer Leichtigkeit vor sich, und die so erhaltenen außergewöhnlich klar blauen Farbstoffe erwiesen sich im Einklang mit obiger Anschauung als chlorfrei, eine Mercaptanbildung aus diesen Chlorkörpern war also in derselben Weise erfolgt wie die typische Mercaptanbildung aus Äthylchlorid und Natriumsulfhydrat. — Als nun die Herstellung roter Schwefelfarbstoffe versucht wurde, ergab sich folgendes: Die Nuance des Ausgangsmaterials bei der Herstellung obiger klar blauer Schwefelfarbstoffe, nämlich des ebenfalls blauen Indophenols, erleidet durch den Austausch von Chlor gegen Sulfhydryl und sogar durch die infolge unmittelbarer Schwefelung bewerkstelligte Tiazinringbildung keine wesentliche Änderung; es war also die Möglichkeit ausgeschlossen, durch Behandlung solcher chlorierter roter bez. violettroter Farbstoffe, also von Farbstoffen, welche an Stelle des Thiazinrings den Azinring enthalten, mit Schwefelalkalien allein zu den entsprechenden Mercaptanen, also vielleicht zu roten bez. violetten Schwefelfarbstoffen zu gelangen, falls auch hier die Halogengruppen gegen SH-Gruppen ausgetauscht würden. Diese Vermutung hat sich nur teilweise bestätigt: Erhitzt man im hydroxylierten Kern halogenisierte, hydroxylierte Azinderivate mit Schwefelnatrium, so wird tatsächlich die Halogengruppe gegen die SH-Gruppe ausgetauscht, es entstehen halogenfreie Körper von hohem Schwefelgehalt mit mercaptanartigem Charakter; diese besitzen nun aber, wie gefunden wurde, nicht, wie eigentlich zu erwarten war, den Charakter von Schwefelfarbstoffen, vielmehr ist ihre Verwandtschaft zur Baumwollfaser eine gänzlich ungenügende. Dies trifft nicht nur für die aus den Monochlorderivaten erhältlichen einwertigen Mercaptane, sondern in gleicher Weise auch für

die aus den Dichlorderivaten entstehenden zweiwertigen Mercaptane zu. — Das Vorhandensein von Mercaptankomplexen als solchen kann also noch nicht genügen, um einen Farbstoff zu einem wirklichen Schwefelfarbstoff zu machen. Es hat sich nun aber gezeigt, daß die so erhaltenen Mercaptane wertvolle Zwischenprodukte für die Herstellung der wirklichen Schwefelfarbstoffe sind, daß nämlich diese gleichsam als Vorstufe zu Schwefelfarbstoffen zu betrachtende Körperklasse in die eigentlichen Schwefelfarbstoffe übergeführt werden kann, wenn man diese Körper mit Schwefel, in schwefelalkalischer Lösung, behandelt. So liefert z. B. das dichlorierte hydroxylierte gelbrote Azin



beim Behandeln mit Schwefelalkalien einen chlorfreien Farbkörper mit hohem Schwefelgehalt. Dieser färbt aus schwefelnatriumhaltiger Lösung Baumwolle nur außerordentlich schwach an; er bildet aber ein wertvolles Ausgangsmaterial zur Herstellung eines dunkelbordeauxroten Schwefelfarbstoffs, der beim Erhitzen dieses Körpers mit Schwefel und Schwefelnatrium entsteht. — Die als Ausgangsprodukte für die Herstellung der im hydroxylierten Kern halogenisierten Oxyazine dienenden halogenisierten Indophenole sind ebenso wie diese Oxyazine selbst zum größten Teil unbekannt; man erhält die ersteren nach bekannten Methoden, z. B. leicht durch gemeinsame Oxydation von mono- oder dihalogenisiertem p-Aminophenol (o-Chlor- bez. o-o-Dichlor-p-aminophenol) mit m-Diaminen; sie stellen als Basen bronzig schwarze Körper dar, welche sich in Alkalicarbonaten mit blauer, in Natronlauge und in verdünnten Säuren mit roter Farbe lösen. Die Oxyazine erhält man ebenfalls nach bekannten Methoden durch Verkochung der betreffenden halogenisierten Indophenole mit Luft oder sonstigen Oxydationsmitteln. — Das genannte dichlorierte Oxyazin läßt sich z. B. durch Verkochen des in Natrolauge und in verdünnten Säuren mit roter Farbe löslichen Indophenols aus o-o-Dichlor-p-aminophenol und m-Toluylendiamin mit Weldon-Schlamm herstellen; das salzsaure Salz ist in Wasser sehr schwer löslich, die freie Base löst sich in verdünntem Ammoniak schwer mit gelber Farbe, aus konzentriertem Ammoniak scheiden sich seidenglänzende Kriställchen ab, in Eisessig löst sich die Base mit schön violettroter Farbe. — 10 Teile des salzsauren Salzes werden mit 40 Teilen kristallisiertem Schwefelnatrium einige Stunden unter Umrühren auf 110 bis 140° erhitzt. — Zur Isolierung des so gebildeten chlorfreien schwefelhaltigen Zwischenprodukts verdünnt man mit Wasser und fällt mit Essigsäure aus. Der Körper stellt ein braunrotes Pulver dar, welches in Wasser, verdünnten Säuren, Alkohol wenig löslich, in konzentrierter Schwefelsäure mit bräunlichvioletter Farbe wenig löslich ist; in Schwefel-

natriumlösung löst es sich mit gelbbrauner Farbe. Auf Baumwolle zieht es im Schwefelnatriumbade nur sehr schwach, geht aber beim Behandeln mit Schwefel und Schwefelalkalien bez. beim Zusatz von Schwefel zur obigen Schwefelnatriumschmelze in den eigentlichen Schwefelfarbstoff über. — Ein sehr ähnliches Produkt wird aus dem nicht im Kern methylierten einfachsten Dichlorhydrooxyazin



erhalten. Letzteres wird aus m-m-Dichlor-p-oxy-p¹-o¹-dinitrodiphenylamin durch Reduktion und darauf folgende Oxydation der Diaminoleukoverbindung hergestellt bez. aus dem Indophenol: o-o-Dichlor-p-aminophenol + m-Phenylendiamin und Oxydation dieses Indophenols zum Oxyazin. Das dichlorierte salzsaure Oxyazin stellt ein grünes Pulver dar, welches in Wasser sehr schwer und mit roter Farbe, in konzentrierter Schwefelsäure gelbgrün, in Natronlauge dunkelgelbbraun löslich ist. 10 Teile des salzsauren Salzes dieses dichlorierten Oxyazins werden mit etwa 50 Teilen kristallisiertem Schwefelnatrium unter Umrühren auf etwa 110 bis 140° erhitzt; man verschmilzt am Rückflußrohr, bis kein unverändertes Dichloroxyazin mehr nachzuweisen ist. Der gebildete chlorfreie Schwefelkörper kann in der im Beispiel I beschriebenen Weise isoliert werden und zeigt ganz analoge Eigenschaften. — 10 Teile salzsaures Mono-m-chlor-p-oxy-p¹-amino-m-methylazin, welches aus dem Indophenol: o-Chlor-p-aminophenol + m-Toluylendiamin und darauf folgende Oxydation hergestellt werden kann, und welches sich in Natronlauge mit gelbbräunlicher Farbe leicht löst (das rotbraune, salzsaure Salz ist in Wasser sehr schwer löslich), werden mit 50 Teilen kristallisiertem Schwefelnatrium in der in Beispiel I beschriebenen Weise bei etwa 140° verschmolzen. Der entstandene chlorfreie Körper kann mit Essigsäure aus der verdünnten Schmelze gefällt werden. — In diesen Beispielen lassen sich die am Azinstickstoff nicht alkylierten Ausgangsprodukte durch die entsprechenden alkylierten, sowie durch die entsprechenden arylierten Derivate: Halogen-Safraninone, Halogen-Safranole (z. B. durch direkte Halogenisierung oder durch Aufbau aus aryliertem m-Aminophenol gewonnen) ersetzen.

Verfahren zur Darstellung stickstoffhaltiger Derivate der Anthrachinonreihe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 188189) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Formaldehyd in Gegenwart von Ammoniak oder von primären oder sekundären Alkylaminen auf Anthrachryson einwirken läßt. Zu einer Lösung von 110 Teilen Anthrachryson in 180 Teilen einer 33proz. Diäthylaminlösung und 1500 Teilen Wasser fügt man 60 Teile

Formaldehyd von 40 Proz. Dieses Gemenge läßt man unter Rühren bei Zimmertemperatur stehen, wobei es rasch zu einem Brei bläulich schillernder, orangeroter Kristalle des Reaktionsproduktes erstarrt. Man filtriert, wäscht mit kaltem Wasser und trocknet. Zum Zweck der Reinigung kann man das so gewonnene Rohprodukt in verdünnter Salzsäure lösen, von geringen Mengen ungelöster Substanz abfiltrieren und mit Soda wieder ausfällen. — Nach dem gleichen Verfahren wurden analoge Verbindungen hergestellt mit Ammoniak, ferner mit folgenden Aminen: Monomethylamin, Monoäthylamin, Dimethylamin, Benzylamin.

Verfahren zur Darstellung der Nitro-o-aminophenol-p-sulfosäure $NO_2:NH_2:OH:SO_3H = 4:1:2:5$ derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 188 378) besteht darin, daß man die Carbonylverbindung der o-Aminophenol-p-sulfosäure $NH_2:OH:SO_3H = 1:2:5$ nitriert und sodann den Kohlensäurerest abspaltet. — 10,75 k der Carbonylaminophenolsulfosäure trägt man in 45 k Monohydrat ein und hält die Temperatur auf 10 bis 15°, bis alles gelöst ist. Hierauf läßt man bei 5 bis 10° 12,5 k eines Gemisches aus Salpetersäure und Schwefelsäure mit einem Gehalt von 26 Proz. HNO_3 allmählich einlaufen und rührt einige Zeit, gießt alsdann auf Eis und fällt aus der Lösung das Kaliumsalz der Nitrocarbonyl-o-aminophenol-p-sulfosäure mit Chlorkalium. Es scheidet sich allmählich schwach gefärbt ab; es wird abfiltriert und kann zur völligen Reinigung umgelöst werden. Es ist löslich in Wasser mit schwach gelblicher Farbe. Zur Verseifung werden 14,9 k nitrocarbonyl-o-aminophenol-sulfosaures Kali in wenig Wasser gelöst, 10 k Natronlauge von 40° Bé. zugesetzt und etwa $^1/_2$ Stunde auf 90° erwärmt. Durch Ansäuern und Abkühlung kann man dann die neue Nitro-o-aminophenol-p-sulfosäure in gelben Kriställchen isolieren. Sie löst sich in Wasser leicht auf und bildet eine leicht lösliche Diazoverbindung.

Verfahren zur Darstellung stark basischer Chinolinderivate der Anthracenreihe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 189 234) ist dadurch gekennzeichnet, daß nicht hydroxylierte α-Aminoanthrachinone mit Glycerin in Gegenwart von Oxydationsmitteln, wie z. B. Nitrobenzolsulfosäure, mittels Schwefelsäure von etwa 60° Bé. kondensiert werden. Zu einer Lösung von 100 Teilen 1-Aminoanthrachinon in 700 Teilen Schwefelsäure von 60° Bé. läßt man in der Kälte nacheinander 87 Teile Glycerin (spez. Gew. 1,25) und eine 35 Teilen Nitrobenzol entsprechende Menge Nitrobenzolsulfosäure, gelöst in Schwefelsäure von 60° Bé., zufließen; dann erhitzt man die Mischung unter Umrühren zunächst 1 Stunde auf 140 bis 145° und schließlich kurze Zeit auf 170°. Nach beendeter Operation wird die erkaltete Schmelze in Wasser gegossen und das Anthrachinon-1-chinolin aus der erhaltenen Lösung durch Alkali gefällt. Es wird abfiltriert, gepreßt und getrocknet. Aus verdünntem Alkohol kristallisiert es in hellgelben Nadeln, aus Benzol oder

Xylol in schwach bräunlichgelb gefärbten Warzen, die bei 169° schmelzen. In verdünnten Mineralsäuren ist es sehr leicht löslich. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist schwach gelb gefärbt. Der Körper besitzt absolut keine färberischen Eigenschaften. — 51 Teile 1.5-Diaminoanthrachinon, 275 Teile Schwefelsäure von 60° Bé., 64 Teile Glycerin und eine 34 Teilen Nitrobenzol entsprechende Menge Nitrobenzolsulfosäure, gelöst in Schwefelsäure von 60° Bé., werden während etwa 1 Stunde derart erhitzt, daß die Temperatur der Schmelze 140° nicht übersteigt. Nach dem Erkalten gießt man in Wasser, versetzt die Lösung mit Natronsalpeter und filtriert nach einiger Zeit das abgeschiedene Nitrat des Anthrachinon-1.5-dichinolins ab. Es ist ein schwach gelbes, aus der heißen gelb gefärbten wässerigen Lösung in schönen Nadeln kristallisierendes Salz. Die durch Alkalien oder essigsaures Natron gefällte, beinahe farblose Base ist ganz unlöslich in Wasser und nur sehr schwer löslich in indifferenten Lösungsmitteln. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist schwach gelb gefärbt und fluoresciert nicht. Auffallend ist die leichte Löslichkeit des Körpers in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure. Der Schmelzpunkt liegt bei 342°. — Wendet man nur die Hälfte der oben angegebenen Menge Glycerin und Nitrobenzol an, so gelingt es, ein Produkt zu erhalten, das nur einen Chinolinring und noch eine Aminogruppe enthält.

Verfahren zur Darstellung von 1-Phenyl-2.3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 189842) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkyl- und Säurederivate des 1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-pyrazolons mit Methylierungsmitteln behandelt. Gleiche Teile 1-Phenyl-3-methyl-4-urethano-5-pyrazolon (I), Jodmethyl und Methylalkohol werden 10 bis 12 Stunden auf 125 bis 135° erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Methylalkohols wird der Rückstand in Wasser gelöst und der mit überschüssiger Natronlauge versetzten Lösung das 1-Phenyl-2.3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon durch Ausschütteln mit Benzol entzogen. An Stelle des Urethanopyrazolons kann man auch das 1-Phenyl-3-methyl-4-urethano-5-pyrazolonmethylcarbonat (II), das 1-Phenyl-3-methyl-4-aminoessigesterurethano-5-pyrazolon (III), die 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-aminoessigsäure (IV) und das 1-Phenyl-3-methyl-4-methylaminopyrazol-5-oxyessigsäureanhydrid (VIII) verwenden. — 5 Teile 1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-äthoxypyrazol (V) werden mit 7 Teilen Dimethylsulfat allmählich vermischt. Nachdem die Selbsterwärmung aufgehört hat, wird das Gemenge noch einige Stunden bei Wasserbadtemperatur erwärmt und das Reaktionsprodukt in Wasser gelöst. Man macht hierauf mit Natronlauge alkalisch, erwärmt kurze Zeit gelinde und schüttelt das 1-Phenyl-2.3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon mit Benzol aus. Etwa vorhandenes 1-Phenyl-2.3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolon kann mittels Benzaldehyd entfernt werden. — Das so erhaltene 1-Phenyl-2.3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon wird aus Wasser und Alko-

hol umkristallisiert und bildet dann farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 108°.

Verfahren zur Darstellung von p-Nitrochrysazindimethyläther der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 193104) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Chrysazindimethyläther in konzentrierter schwefelsaurer Lösung mit 1 Molekül Salpetersäure behandelt. — 45 k Chrysazindimethyläther werden in 450 k Schwefelsäuremonohydrat gelöst und die Lösung bei etwa 10° langsam und unter stetem Rühren mit 38,6 k Nitriersäure von 27,4 Proz. HNO_3-Gehalt versetzt. Es wird dann noch weiter während etwa 3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur gerührt. Nach 24stündigem Stehen wird die Mischung auf Eis gegossen, der abgeschiedene gelbe Niederschlag abfiltriert, gewaschen, gepreßt und getrocknet. Der so erhaltene p-Nitrochrysazindimethyläther ist in Wasser und verdünnten Alkalien ganz unlöslich und sehr schwer löslich mit gelber Farbe in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Aus Chlorbenzol kristallisiert er in grünstichig gelben Nadeln, die bei 232 bis 233° schmelzen. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist orangerot. — Zum Abspalten der Methylgruppen genügt es, den p-Nitrochrysazindimethyläther etwa 3 Stunden auf 120 bis 130° mit der zehnfachen Menge Schwefelsäure von 60 Bé. zu erhitzen. Das durch Eingießen der Lösung in Wasser gewonnene p-Nitrochrysazin scheidet sich beim Umkristallisieren aus Chlorbenzol in kleinen orangegelben Kristallen ab, die bei 232 bis 234° schmelzen. Es löst sich in Alkalien und kohlensauren Alkalien mit roter, in konzentrierter Schwefelsäure mit orangegelber Farbe.

Überführung von o-Diazooxynaphthalinsulfosäuren in höher sulfierte Produkte. Kalle & Cp., A.-G. (D. R. P. Nr. 176620) ändern das Verfahren des Pat. 176618 (J. 1906, 56) dahin, daß man an Stelle der 1-Diazo-2-oxynaphthalin-4-sulfosäure hier andere aus o-Aminonaphtholsulfosäuren erhältliche Diazooxyde verwendet. Zur Sulfierung des aus der 1.2-Aminonaphthol-6-sulfosäure erhaltenen Diazooxyds werden 37,5 k getrocknetes und gepulvertes Diazooxyd bei etwa 20° in 1800 k Schwefelsäuremonohydrat gelöst. Man versetzt alsdann mit 20 k rauchender Schwefelsäure von 70 Proz. SO_3. Es tritt Temperaturerhöhung ein. Man rührt nun etwa 12 bis 18 Stunden und gießt dann das Reaktionsgemisch auf Eiswasser. Nach einiger Zeit scheidet sich aus der ursprünglich klaren Lösung ein feiner Kristallbrei ab, der filtriert, mit etwas Salzwasser gewaschen, gepreßt und getrocknet wird. Die in kristallinischer Form erhaltene Diazoverbindung ist in Wasser und in Alkalien leicht löslich; mit β-Naphtholnatrium erhält man eine blaue Lösung, die auf Zusatz von Säuren nach rot umschlägt. Auch in Kochsalzlösung ist die so erhaltene Diazoverbindung ziemlich löslich. — Zur Sulfierung des aus der 2.1-Aminonaphthol-5-sulfosäure erhaltenen Diazooxyds werden 35 k getrockneter und fein gepulverter Diazoverbindung in 1700 k Schwefelsäuremonohydrat eingerührt und alsdann mit 20 k rauchender Schwefelsäure von 70 Proz. SO_3 versetzt. Ohne

Rücksicht auf die eingetretene Temperaturerhöhung rührt man etwa 18 Stunden, gießt alsdann auf Eiswasser und filtriert die nach einiger Zeit ausgeschiedene Diazoverbindung. Sie wird mit wenig Salzwasser gewaschen, gepreßt und getrocknet. Man erhält auf diese Weise ein in Wasser leicht lösliches kristallinisches Pulver. Aus der wässerigen Lösung wird die neue Diazoverbindung durch Kochsalz allmählich ausgefällt; mit β-Naphtholnatrium erhält man eine blaue Lösung, die mit Säuren nach rot umschlägt. — In ähnlicher Weise können die aus anderen o-Aminonaphtholsulfosäuren erhaltenen Diazooxyde sulfiert werden.

Verfahren zur Darstellung von 1.2-Diazooxydnaphthalinsulfosäuren. Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 178621) ersetzen das Zinknitrit (J. 1906, 70) durch Nickelnitrit bez. Natriumnitrit und äquivalente Mengen löslicher Nickelsalze. 49 k 1.2-Aminonaphthol-4-sulfosäure von etwa 98 Proz. Gehalt werden mit etwa der gleichen Menge Wasser angerührt und mit einer vorher bereiteten konzentrierten wässerigen Lösung von 25 k Nickelsulfat, der 3 k Ammoniak zugesetzt wurden, vermischt. Zu dieser Mischung läßt man eine konzentrierte wässerige Lösung von 14 k Nitrit bei gewöhnlicher Temperatur zulaufen und erwärmt nach einigem Rühren während $^1/_2$ Stunde auf 40°. Die Diazotierung ist alsdann fertig und kann die Reaktionsmasse nach einem freiwilligen Abkühlen auf 25° unmittelbar zur Kombination verwendet werden. Vorteilhafter ist es jedoch, sie alsdann noch durch langsames Zulaufenlassen von Essigsäure, Schwefelsäure oder Salzsäure schwach sauer zu machen. — Wird in dem obigen Beispiel die 1.2-Aminonaphthol-4-sulfosäure durch eine 1.2-Aminonaphtholdisulfosäure, wie z. B. 1.2-Aminonaphthol-4.6- oder 3.6-disulfosäure ersetzt, so ist es vorteilhaft, die Menge des Metallsalzes bez. des Oxydes zu erhöhen. Man verwendet dann vorteilhaft 70 k Nickelsulfat und etwa 12 k Ammoniak. Im übrigen bleibt das Verfahren genau das gleiche.

Verfahren zur Darstellung von Phenylthioglykol-o-carbonsäure von Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 181658) besteht darin, daß man o-Diazobenzoesäure mit Alkalipolysulfiden umsetzt und auf das dadurch erhaltene geschwefelte Derivat der Benzoesäure Chloressigsäure oder deren Alkalisalze einwirken läßt. — 46 k Anthranilsäure werden unter Zusatz von 40 k konzentrierter Salzsäure, 23 k Nitrit und der erforderlichen Menge Wasser in der üblichen Weise diazotiert. Die Diazolösung läßt man unter Abkühlung einlaufen in eine Natriumpolysulfidlösung, welche aus 11 k Schwefel, 80 k Schwefelnatrium ($Na_2S + 9H_2O$) und etwas Wasser hergestellt worden ist. Man hält die Temperatur während des Einlaufens zwischen — 5° und + 5°. Unter Wärmeentbindung findet bereits während des Einlaufens eine lebhafte Stickstoffentwickelung statt; man muß daher für gute Kühlung sorgen. Zweckmäßig ist es, die Temperatur nicht über 10° steigen zu lassen. Nach beendigter Stickstoffentwickelung wird die schwach gefärbte Lösung angesäuert, worauf sich das Beonzoesäurederivat, gemischt mit Schwefel, abscheidet. In Wasser ist es nahezu unlöslich, in Alkohol

und den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln (Benzol, Eisessig, Aceton, Schwefelkohlenstoff u. s. w.) sehr schwer löslich, mit Alkalien bildet es leicht lösliche Salze, aus deren Lösung die Verbindung wieder abgeschieden wird. — Das Gemisch der beschriebenen Carbonsäure mit Schwefel wird kalt in Soda gelöst, filtriert und das Filtrat versetzt mit einer Lösung von 41 k chloressigsaurem Natrium und 40 k Natronlauge. Hierauf wird auf etwa 80° angewärmt, von etwa entstandenen Verunreinigungen abfiltriert und das Filtrat angesäuert, wobei die Phenylthioglykol-o-carbonsäure in sehr reiner Form ausfällt. An Stelle von Natronlauge kann selbstverständlich jedes andere säurebindende Mittel Verwendung finden. — Verwendet man statt Natriumpolysulfid Natriumsulfid, so erzielt man sehr unbefriedigende Ausbeuten an Thiosalicylsäure, die zudem unrein und besonders mit Salicylsäure vermischt ist. Mit dem neuen Verfahren ist somit ein wesentlicher Fortschritt verknüpft.

Verfahren zur Darstellung von 1-Diazo-2-naphtholdi- und -trisulfosäuren von Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 184477) besteht darin, daß man 1.2-Aminonaphtholdi- und -trisulfosäuren in verdünnter wässeriger Lösung bei niedriger Temperatur mit salpetrigsauren Salzen in Gegenwart von Schwefelsäure behandelt. — 32 Teile (100proz.) 1.2-Aminonaphthol-4.6-disulfosäure werden mittels 10 Teilen Soda in 1500 Teilen kalten Wassers unter Rührung gelöst; hierauf gibt man 150 Teile 10proz. Schwefelsäure zu, kühlt auf 0° ab und diazotiert bei 0 bis 5° mit der nötigen Menge Natriumnitrit, bis Jodkaliumstärkepapier dauernd gebläut wird. Die entstehende gelblichbraune Lösung enthält die leichtlösliche Diazoverbindung, welche durch Aussalzen zum Teil als braune Masse gefällt werden kann. — An Stelle der 1.2-Aminonaphthol-4.6-disulfosäure des Beispiels können in ganz gleicher Weise auch andere Aminonaphtholdi- und -trisulfosäuren Verwendung finden, z. B. die 1.2-Aminonaphthol-3.6-disulfosäure, die 1.2-Aminonaphthol-4.7-disulfosäure, die 1.2-Aminonaphthol-4.6.8-trisulfosäure u. a.

Verfahren zur Darstellung von Thionaphthenderivaten von Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 184496) besteht darin, daß man die Diazoverbindung der o-Aminophenylthioglykolsäure mit Kupfercyanürcyankalium umsetzt und die so erhaltene o-Cyanphenylthioglykolsäure mit Ätzalkalien in der Wärme behandelt. — 32,1 k salzsaures o-Dithioanilin werden in wässeriger Suspension mit Zinkstaub reduziert. Die Reduktionsmasse wird mit 75 k Natronlauge 40° Bé. versetzt und vom überschüssigen Zinkstaub und Zinkoxyd abfiltriert. Zu dem Filtrate, welches das o-Thioanilin enthält, fügt man die Lösung von 21 k Monochloressigsäure und beendet die Kondensation durch Erwärmen auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten wird mit Salzsäure angesäuert. Hierbei scheidet sich das innere Anhydrid der o-Aminophenylthioglykolsäure nach einiger Zeit als weiße Kristallmasse völlig ab. — 33 k dieses Produktes werden durch längeres Kochen mit verdünnter Natronlauge verseift, nach dem Erkalten mit einer Lösung von 14 k Nitrit versetzt und

mit Salzsäure unter Kühlung angesäuert. Die erhaltene Diazoverbindung läßt man unter Rühren in eine heiße Lösung von Kupfercyanür, hergestellt aus 50 k Kupfersulfat und 55 k Cyankalium, einlaufen. Man hält dann noch einige Zeit bei 80 bis 90°, macht alsdann schwach sauer, filtriert und versetzt das Filtrat mit einem Überschuß von Säure, wobei sich die o-Cyanphenylthioglykolsäure abscheidet. Nach dem Filtrieren wird sie in Wasser suspendiert, mit etwas Natronlauge versetzt (derart, daß eine Lösung von einem Gehalt von etwa 5 Proz. NaOH entsteht) und einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach kurzer Zeit ist alsdann die Umwandlung der o-Cyanphenylthioglykolsäure in die 3-Amino(1)-thionaphthen-2-carbonsäure erfolgt. Man kann die Aminosäure durch Aussalzen in Form des Natriumsalzes oder durch vorsichtiges Ansäuern mit Essigsäure in Form der freien Säure gewinnen. Wird das Erhitzen der Cyanverbindung in der alkalischen Lösung längere Zeit fortgesetzt, so erhält man, namentlich beim Kochen der Reaktionsmasse, auch zum Teil die 3-Oxy(1)thionaphthen-2-carbonsäure bez. das 3-Oxy(1)-thionaphthen, was man durch Entstehen des Thioindigorot bei Zusatz von Oxydationsmitteln leicht erkennen kann. — Die Thionaphthenderivate sollen zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 190 291) wurde gefunden, daß die Überführung des Nitrils in der 3-Amino(1)thionaphthen-2-carbonsäure auch durch die Einwirkung von Säuren ausgeführt werden kann. Zu diesem Zweck ist es nur erforderlich, das nach dem Verfahren des Hauptpatentes erhaltene Nitril der Phenylthioglykolsäure (o-Cyanphenylthioglykolsäure) in etwa die zehnfache Menge Schwefelsäure von 60° Bé. einzutragen, und die so erhaltene Lösung längere Zeit, z. B. 60 Stunden, sich selbst zu überlassen. Nach dieser Zeit wird die Reaktionsmasse mit Wasser verdünnt und durch Einleiten eines Dampfstromes das entstandene 3-Oxy(1)thionaphthen abdestilliert. — Ein gleiches Resultat erreicht man, wenn man die Schwefelsäure durch konzentrierte Salzsäure ersetzt. Wie in den meisten Fällen bewirkt auch hier die Salzsäure die Verseifung des Nitrils.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 190 674) wurde gefunden, daß der Austausch der Aminogruppe gegen Hydroxyl in der Aminothionaphthencarbonsäure viel leichter durch Einwirkung von Säuren als durch jene von Alkalien bewirkt werden kann. Des weiteren wurde gefunden, daß, wenn die Verseifung der o-Cyanphenylthioglykolsäure mit konzentrierteren Ätzalkalien, z. B. 10- bis 25proz. Natronlauge, vorgenommen wird, das Natriumsalz der Aminothionaphthencarbonsäure sich aus der Reaktionsmasse selbst in der Wärme völlig abscheidet. Wird nun aus einer derartigen Reaktionsmasse das Natriumsalz nach dem Erkalten durch Filtrieren gewonnen und hierauf mit verdünnten Säuren kurze Zeit gekocht, so hat sich unter Ammoniak- und Kohlensäureabspaltung das 3-Oxy-1-thionaphthen (Thioindoxyl) gebildet, welches in bekannter Weise durch Oxydation in das Thioindigorot übergeführt werden kann. Die nach Pat. 184 496 durch Umsetzen mit der Kupfer-

cyanürlösung erhaltene o-Cyanphenylthioglykolsäure wird mit der vierfachen Menge Natronlauge von etwa 20 Proz. NaOH $^1/_2$ bis 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Aus der ursprünglich nahezu klaren Lösung beginnt nach kurzer Zeit die Abscheidung von glänzenden, blättrigen Kristallen; man läßt nun erkalten, filtriert, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, säuert mit Schwefelsäure an und erhitzt am Rückflußkühler, bis die Kohlensäureentwickelung vollständig aufgehört hat. Aus der erkalteten Lösung kristallisiert das 3-Oxy-1-thionaphthen aus.

Verfahren zur Darstellung einer beim Erhitzen in Isatin übergehenden Verbindung von Kalle & Cp. (D.R.P. Nr. 184 693) besteht darin, daß man o-Nitromandelsäure mit Zinkstaub bei Gegenwart von Salmiak in ammoniakalischer oder sodahaltiger Lösung reduziert und das erhaltene Reduktionsprodukt alsdann mit Mineralsäuren behandelt. — 5 k o-Nitromandelsäure werden mit 50 *l* Wasser und 20 *l* Sodalösung von 10 Proz. oder der entsprechenden Menge Ammoniak gelöst. Die Lösung versetzt man mit 2 k Salmiak und 12 k Zinkstaub. Es wird nun kräftig gerührt, die Temperatur steigt dann allmählich bis auf 30 bis 35°; sobald die Reaktion nachgelassen und die Reaktionsmasse sich wieder abgekühlt hat, filtriert man ab, wäscht gut aus und versetzt das Filtrat mit 5 k Salzsäure von 20° Bé. Aus der völlig klaren, stark sauer reagierenden Lösung scheidet sich dann beim Erkalten die neue Verbindung in derben weißlich gelben Kristallen ab. — In dem Beispiele können die Mengenverhältnisse der einzelnen Mittel, wie auch die Temperatur innerhalb weiter Grenzen abgeändert werden.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 189 841) werden 50 Teile o-Nitromandelsäure suspendiert in 500 Teilen Wasser und unter Umrühren versetzt mit 40 Teilen Zinkstaub. Die Temperatur steigert sich dabei um etwa 10 bis 20°. Sobald ein Rückgang der Temperatur stattgefunden hat, wird unter Kühlung langsam so lange konzentrierte Salzsäure zugesetzt, bis die Lösung kongosauer geworden ist. Nach einigem Stehen kristallisiert man alsdann die Anhydrohydroxylaminmandelsäure aus der klaren Lösung direkt aus.

Verfahren zur Darstellung von Isatin von Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 184 694) besteht darin, daß man die aus o-Nitromandelsäure erhältliche Verbindung mit Essigsäureanhydrid oder wässerigen Alkalien in der Wärme behandelt. 10 k der nach Pat. 184 693 erhaltenen Verbindung werden mit 40 k Essigsäureanhydrid 1 Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Man destilliert alsdann etwa die Häfte des Essigsäureanhydrids ab und verdünnt mit Eiswasser. Das abgeschiedene Reaktionsprodukt, welches aus gelblichen Nadeln besteht, stellt Acetylisatin vor und kann in der bekannten Weise in Isatin übergeführt werden. — Oder 10 k der nach Pat. 184 693 erhaltenen Verbindung werden mit 30 *l* Wasser und einem Überschuß von Soda in Lösung gebracht. Es wird nun erwärmt, wobei die Lösung sich zunächst tiefviolett färbt, aber beim weiteren Erwärmen fast farblos wird. Man versetzt nun unmittelbar oder nach dem Erkalten mit Säuren, worauf sich das

Isatin in Form von Kristallen oder eines dicken Breies abscheidet. — 10 k der Anhydrohydroxylaminmandelsäure werden mit 1 hl Wasser auf 60° erwärmt, mit verdünnter Natronlauge alkalisch gemacht und auf 80° erwärmt, bis die Masse ganz hellgelb geworden ist. Hierauf wird mit Salzsäure angesäuert, wobei das Isatin ausfällt.

Verfahren zur Darstellung von 3-Oxy(1)thionaphthen von Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 188702) besteht darin, daß man die Phenylthioglykol-o-carbonsäure für sich oder in Gegenwart von indifferenten Lösungs- oder Verdünnungsmitteln auf höhere Temperatur erhitzt. 20 k Phenylthioglykol-o-carbonsäure werden allmählich auf 230° erhitzt, die geschmolzene Masse wird so lange bei der Temperatur gehalten, bis die Gasentwickelung nachläßt. Mit dem bei der Reaktion auftretenden Gasstrom destilliert gleichzeitig ein Teil des Reaktionsproduktes 3-Oxy(1)thionaphthen über. Nach dem Erkalten wird die zerkleinerte Schmelzmasse mit dem Destillat vereinigt, in Wasser und Natronlauge aufgelöst und mit Säuren wieder ausgefällt, oder mit rotem Blutlaugesalz so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Der ausgefällte Farbstoff wird alsdann abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. — 1 Teil Phenylthioglykol-o-carbonsäure wird mit etwa 3 bis 5 Teilen Paraffin unter lebhaftem Rühren auf etwa 200 bis 230° erhitzt. Alsbald entweicht Wasserdampf und Kohlensäure. Nach beendigter Reaktion kann man der zweckmäßig vorher abgekühlten, aber noch flüssigen Masse das 3-Oxy-(1)thionaphthen mittels Alkalien entziehen und in bekannter Weise in den Farbstoff überführen. — 1 Teil Phenylthioglykol-o-carbonsäure wird mit etwa 5 Teilen Glycerin mehrere Stunden auf 200° erhitzt. Dabei findet unter Kohlensäure- und Wasserdampfentwickelung Kondensation statt, wobei sich zum Teil das entstandene Oxythionaphthen zum Thioindigo weiter oxydiert, der sich aus der Lösung abscheidet. Die Isolierung des unoxydiert gebliebenen 3-Oxy-(1)thionaphthens oder die Oxydation zu dem Farbstoff geschieht wie oben angegeben.

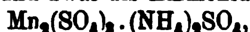
Verfahren zur Darstellung von Anthroxansäure von Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 191855) besteht darin, daß man auf die wässerigen Lösungen eines o-nitromandelsauren Salzes bei Gegenwart von Chlorammonium die für die Nitrosostufe berechnete Menge Zinkstaub oder anderer fein verteilter Metalle einwirken läßt, nach beendeter Reduktion der Nitroverbindung vom Metallrückstand abfiltriert, das Filtrat ansäuert und so lange mit überschüssigem Alkali behandelt, bis die anfangs dunkelviolette Lösung sich aufgehellt hat. — 197 g o-Nitromandelsäure werden in etwa $1^1/_2$ *l* Wasser unter Zusatz von 75 g Ammoniaklösung von 23 Proz. Gehalt gelöst und hierauf mit 80 g Salmiak versetzt. In die Lösung werden nun allmählich 77 g Zinkstaub von 84,6 Proz. Zinkgehalt bei 10 bis 20° eingetragen. Nach beendigter Reaktion wird vom Zinkoxyd abfiltriert, worauf aus der Lösung beim Ansäuern sich allmählich die neue Säure in Form von weißen Kriställchen teilweise abscheidet. Zur Überführung in die Anthroxansäure wird sie

in Natronlauge derart eingetragen, daß die schließlich erhaltene Lösung deutlich alkalisch reagiert. Hierauf wird auf dem Wasserbade erwärmt, bis die tief dunkel gefärbte Lösung wieder hellgelb geworden ist. Beim Ansäuern fällt alsdann die Anthroxansäure in Form von weißen sandigen Kristallen nieder. — In dem Beispiel kann die Konzentration der Lösungen in weitgehendem Maße abgeändert werden. Das Zink kann durch äquivalente Mengen anderer fein verteilter Metalle ersetzt werden.

Verfahren zur Darstellung der 3-Oxy(1)thionaphthen-2-carbonsäure (Thioindoxylcarbonsäure) oder von Gemischen dieser Säure mit 3-Oxy(1)thionaphthen (Thioindoxyl) von Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 192075) besteht darin, daß man sie durch Einwirkung von Chloressigsäure auf die Thiosalicylsäure $C_6H_4<^{SH}_{COOH}$ erhältliche Thioglykol-o-carbonsäure mit Alkalien verschmilzt. — Es werden z. B. 15,4 k Thiosalicylsäure unter Zusatz von 24 k Natronlauge 40° Bé. in Wasser gelöst, mit der aus 9,5 k Chloressigsäure und der erforderlichen Menge Soda hergestellten Lösung des Natriumsalzes versetzt und gelinde erwärmt. Auf Zusatz von Säuren fällt die Thioglykol-o-carbonsäure in weißen Kristallen aus, die abfiltriert, gewaschen, gepreßt und getrocknet werden. — 20 k Phenylthioglykol-o-carbonsäure werden mit wenig Wasser angerührt und bei etwa 100° in ein Gemisch aus 100 k Ätznatron und 20 *l* Wasser eingetragen. Man erhitzt nun auf 170 bis 200° und hält bei dieser Temperatur noch etwa eine Stunde. Die erkaltete Schmelze wird mit Wasser gelöst bez. verdünnt und unter Vermeidung stärkerer Erwärmung angesäuert. Die 3-Oxy(1)thionaphthen-2-carbonsäure scheidet sich dabei ab; sie wird filtriert und gepreßt. — Wird die angesäuerte Masse erwärmt, bis die Kohlensäureentwickelung beendet ist, so ist die Carbonsäure in das 3-Oxy(1)thionaphthen übergegangen, welches sich beim Erkalten als kristallinische Masse abscheidet und in der üblichen Weise isoliert werden kann. — Verwendet man statt Ätznatron Ätzkali, so geht die Wasserabspaltung schon bei niedrigerer Temperatur und leichter vor sich. — In dem angegebenen Beispiel kann die Thioglykol-o-carbonsäure durch deren Ester ersetzt werden, welche entweder durch Esterifizieren des Glycins in der üblichen Weise oder durch Einwirkung von Chloressigsäure bez. Chloressigsäureester auf die Ester der Thiosalicylsäure gewonnen werden können; anstatt Wasser kann Alkohol als Verdünnungsmittel angewendet werden, oder die Kondensation auch durch Einwirkung von Natriumalkoholat oder alkoholischem Natron auf die Ester der Phenylthioglykolcarbonsäure vollzogen werden. In gleicher Weise verläuft die Reaktion bei Verwendung von Sulfosäuren der Thioglykol-o-carbonsäure, wie sie beispielsweise aus den Sulfoanthranilsäuren durch Einwirkung von Thioglykolsäure auf die entsprechenden Diazoverbindungen erhalten werden können. Der hierbei entstehende Farbstoff ist wasserlöslich.

Verfahren zur Darstellung von Aldehyden und Chinonen durch Oxydation von Kohlenwasserstoffen bez. Kohlenwasser-

stoffseitenketten von W. Lang (D. R. P. Nr. 189 178) ist dadurch gekennzeichnet, daß man als Oxydationsmittel Manganoxydsalze oder deren Doppelsalze unter Ausschluß von Schwefelsäureanhydrid verwendet. — 47,5 k Manganoammonsulfat der Formel $MnSO_4 \cdot + (NH_4)_2SO_4$ (dasselbe wird aus heißer saurer Lösung mit überschüssigem Ammonsulfat erhalten und bildet gelbe wasserfreie Kristalle; mit kaltem Wasser zerfällt es in $MnSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 + aq$ und $MnSO_4 \cdot aq$) werden mit 45,0 k Wasser und 79,0 k 98proz. Schwefelsäure zusammen in einem verbleiten Gefäß mit Rührwerk der Elektrolyse unterworfen. Das Gefäß selbst kann als Anode dienen; die Kathode kann ebenfalls aus Blei bestehen. Die anodische Stromdichte kann innerhalb weiter Grenzen schwanken; sie betrug z. B. 3,5 Amp.-qdm. Nachdem 6000 Amperestunden durch den Apparat geschickt sind, ist das Mangan als Manganisalz vorhanden, und zwar als Ammoniummanganalaun



$$Mn_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4,$$

der zum größten Teil in sehr feiner Verteilung ausgeschieden ist. Dieses Salz von dunkelroter Farbe zersetzt sich mit Wasser unter Bildung von braunem flockigen Manganoxyd. Das ganze Elektrolysiergemisch wird, nachdem das bei der Elektrolyse verdampfte Wasser ersetzt ist, in einem verbleiten geschlossenen Gefäß mit Rührwerk mit 4,0 k Toluol verrührt. Die Temperatur wird auf etwa 50° gehalten. Es tritt eine erhebliche spontane Erwärmung ein. Während der Reaktion werden allmählich noch etwa 8,0 k Wasser zugesetzt. Nach 2 bis 3 Stunden ist die Reaktion beendet. Das Ölgemisch wird mit Wasserdampf abgeblasen und in bekannter Weise verarbeitet. Die Manganmischung geht zur erneuten Elektrolyse zurück. Aus dem Ölgemisch werden 0,6 k Toluol zurückgewonnen und 3,7 k Benzaldehyd erhalten; dies entspricht über 80 Proz. der Theorie, bezogen auf das verbrauchte Toluol. Bei dieser Arbeitsweise entsteht keine Benzoesäure, sondern außer Benzaldehyd nur geringe Mengen Kondensationsprodukte. — Wie Toluol verhalten sich auch seine höheren Homologen, ebenso viele substituierte Toluole. Isoeugenol wird zu Vanillin oxydiert. Anders verhalten sich aromatische Kohlenwasserstoffe ohne Seitenkette; diese werden zu Chinonen oxydiert. So gewinnt man aus Benzol Chinon, aus Naphthalin Naphthochinon, ebenso Anthrachinon und Phenanthrenchinon aus Anthracen bez. Phenanthren.

Verfahren zur Darstellung aromatischer Fluorverbindungen aus Diazo- und Tetrazoverbindungen durch Zersetzung mit konzentrierter Flußsäure von Valentiner & Schwarz (D. R. P. Nr. 186 005) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Zersetzung in Gegenwart von Eisenchlorid ausführt. Zur Ausführung mischt man 9,2 k Benzidin mit 13,8 k konzentrierter Salzsäure und 18 k Wasser und diazotiert, unter Eiskühlung von außen, mit 7 k Natriumnitrat. Die klare Lösung des Tetrazochlorids wird in konzentrierte wässerige Flußsäure eingetragen unter Zusatz von 500 g Eisenchlorid in 10proz. Lösung. Die im doppelwandigen Kessel befindliche Lösung

von Tetrazochlorid, Flußsäure und Eisenchlorid wird langsam durch Dampf so lange erwärmt, bis die Stickstoffentwickelung beendet ist. Das gebildete Difluordiphenyl wird durch Reinigung mit Wasserdämpfen übergetrieben. Auf dieselbe Weise lassen sich Fluorverbindungen des Benzols und seiner Homologen, des Pseudocumidins und Naphthylamins in vorzüglicher Ausbeute gewinnen.

Verfahren zur Herstellung von p-Aminodiphenylamin und Derivaten desselben von F. Ullmann (D. R. P. Nr. 193351) besteht darin, daß man 4-Aminodiphenylamin-2-sulfosäure bez. deren Derivate mit Mineralsäuren bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur behandelt. Man erhitzt die im Pat. 77536 (J. 1894, 588) beschriebene 4-Aminodiphenylamin-2-sulfosäure mit der zehnfachen Menge 60proz. Schwefelsäure während 6 bis 8 Stunden auf dem Wasserbade; aus der mit Wasser verdünnten Reaktionslösung kann man das bekannte p-Aminodiphenylamin durch Neutralisation abscheiden. — Trägt man in die fünffache Menge auf 100° erhitzter Schwefelsäure (spez. Gew. = 1,5) die im Pat. 101274 beschriebene, fein pulverisierte p-Aminophenyltolylaminosulfosäure ein und erhitzt noch 3 bis 4 Stunden auf dieselbe Temperatur, so fällt beim Aufgießen der Lösung auf Eis das schwerlösliche Sulfat des p-Aminophenyltolylamins aus. Dasselbe wird in Wasser aufgeschlämmt und durch Neutralisation mit Alkalien das p-Aminophenyltolylamin in weißen Kristallen vom Smp. 120° erhalten. Die Base ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Ligroin.

Verfahren zur Darstellung von Acetylentriphenyltriamin aus tetrahalogensubstituierten Äthanen oder trihalogensubstituierten Äthylenen und Anilin von G. Imbert und Consortium für elektrochemische Industrie (D. R. P. Nr. 180011) besteht darin, daß man die genannten Verbindungen im Verhältnis von 1 zu 3 Molekülen mit oder ohne Druck mit wässerigen Lösungen oder Suspensionen der Alkalihydroxyde, Erdalkalihydroxyde oder alkalisch reagierender Salze erhitzt. — 130 k Trichloräthylen oder 170 k Acetylentetrachlorid, welches beim Behandeln mit Alkalien auch in Trichloräthylen übergeht, werden mit 270 k Anilin gemischt und mit 120 k Ätznatron oder einem Überschusse in Form einer vorteilhaft nicht mehr als 20proz. Natronlauge unter Rückfluß 48 Stunden lang gekocht. Aus dem Reaktionsprodukt werden die unveränderten Ausgangsmaterialien mit Wasserdampf abgetrieben. Das Reaktionsprodukt ist sehr rein. — 130 k Trichloräthylen oder 170 k Acetylentetrachlorid werden mit einer mit 100 k gelöschtem Kalk versetzten Sodalösung (160 k Soda) 48 Stunden zum Sieden erhitzt, wobei die Reaktion noch dadurch beschleunigt wird, daß der Kalk bez. das gebildete Calciumcarbonat die Öle gut in der Flüssigkeit verteilt. — 264 k Tribromäthylen werden mit 270 k Anilin und 100 k gelöschtem Kalk in Form einer 30proz. Kalkmilch unter Druck etwa 4 Stunden auf vorteilhaft nicht mehr als 150° erhitzt. Die Base soll als Zwischenprodukt für die pharmazeutische

und Farbenindustrie sowie für sonstige Zwecke der organisch-chemischen Industrie verwendet werden.

Verfahren zur Darstellung einer p-Aminodiphenylaminmonosulfosäure von E. Erdmann (D. R. P. Nr. 181179) besteht darin, daß man p-Aminodiphenylamin mit Schwefelsäure, welche mindestens 100 Proz. Monohydrat, höchstens 20 Proz. Anhydrid enthält, bei Temperaturen von 110 bis 130° behandelt, die Schmelze in Wasser gießt und die ausgeschiedene Sulfosäure durch Umlösen in Alkalien reinigt. — 1 Teil p-Aminodiphenylamin wird eingetragen in 3 Teile konzentrierter Schwefelsäure, welche durch Zusatz von Anhydrid auf einen Gehalt von 100 Proz. H_2SO_4 gebracht ist. Das Eintragen der fein gepulverten Base erfolgt unter Rühren und Kühlung mit kaltem Wasser, so daß die Temperatur nicht über 30° steigt. Nach beendigtem Eintragen wird die Schmelze im Ölbade auf 125° erhitzt, bis eine herausgenommene Probe sich in Sodalösung klar auflöst. Es sind hierzu etwa 2 bis 3 Stunden erforderlich. Die Schmelze wird in die vierfache Gewichtsmenge kalten Wassers eingerührt, wobei sich der größte Teil der Sulfosäure sofort abscheidet, während ein kleiner Teil beim Stehen noch auskristallisiert. Am anderen Tage wird die rohe Sulfosäure abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und durch Auflösen in Alkali (wobei auf je 1 Teil sulfurierter Base 8 Vol. einer 7proz. Lösung von kohlensaurem Natrium zu nehmen sind) und durch Wiederausfällen mit Salzsäure gereinigt. Die Ausbeute beträgt 1,2 Teile reine Sulfosäure. — 1 Teil p-Aminodiphenylamin wird unter Kühlung in 2,5 Teile rauchende Schwefelsäure von 8 Proz. SO_3-Gehalt eingetragen, dann 2 Stunden lang auf 120° erhitzt. Die Verarbeitung der Schmelze geschieht wie vorher. — 1 Teil fein gepulvertes p-Aminodiphenylamin wird in 1,5 Teile rauchende Schwefelsäure von 15 Proz. SO_3-Gehalt unter Kühlung eingerührt, bis eine dicke Masse von gleichmäßiger Beschaffenheit entstanden ist, welche nunmehr 1 Stunde lang im Ölbade auf 110 bis 120° erhitzt wird. Zum Schlusse erstarrt die Schmelze durch die sich ausscheidende Sulfosäure, welche nach Beispiel I weiter gereinigt wird. Die Ausbeute an reiner Sulfosäure ist gleich dem Gewicht der angewendeten Base. — Die so dargestellte Sulfosäure ist in heißem Wasser schwer löslich und kristallisiert daraus beim Erkalten in feinen, zu Büscheln konzentrisch vereinigten Nadeln. Die Analyse ergab für die freie Säure die Zusammensetzung $C_{12}H_{12}N_2SO_3$, für das in Wasser sehr leicht lösliche Natriumsalz die Zusammensetzung $C_{12}H_{11}N_2SO_3Na$.

Verfahren zur Darstellung von indophenolartigen Kondensationsprodukten aus Chinochlorimiden oder Chinondichlordiimiden und Phenolen oder aromatischen Aminen der Chemischen Fabriken vorm. Weiler-ter Meer (D. R. P. Nr. 189212) besteht darin, daß man die Komponenten trocken oder in Form einer wasserhaltigen Paste mit oder ohne Kondensationsmittel, gegebenenfalls unter schwachem Erwärmen, zusammenreibt. — 100 Teile α-Naphthol, 72 Teile calc. Soda, 330 Teile Kochsalz werden fein

pulverisiert und gut gemischt und allmählich unter Vermeidung stärkerer Erwärmung 100 Teile trockenes Chinonchlorimid (oder die entsprechende Menge feuchter Preßkuchen) eingetragen. Die Mischung wird dann so lange zerrieben, bis kein unverändertes Chinonchlorimid mehr vorhanden ist. Das entstandene Kondensationsprodukt ist ein rötlichschwarzes Pulver, das durch Ausziehen mit Wasser von den anorganischen Salzen befreit werden kann. Es löst sich in verdünnter Natronlauge mit tiefblauer, in Alkohol mit kirschroter, in konz. Schwefelsäure mit dunkelolivgrüner Farbe. — 100 Teile α-Naphthylamin, 400 Teile Kochsalz, 100 Teile Chinonchlorimid werden gut zusammengerieben; das erhaltene Kondensationsprodukt stellt ein violettschwarzes Pulver dar, das in verdünnter Natronlauge mit rotvioletter, in Alkohol mit violettblauer, in konz. Schwefelsäure mit blaustichigvioletter Farbe löslich ist. — Eine Mischung von 105 Teilen o-Toluidinchlorhydrat und 500 Teilen Kochsalz wird allmählich mit 100 Teilen Chinonchlorimid versetzt und einige Zeit zusammengerieben. Das erhaltene Produkt bildet ein grauschwarzes Pulver, löslich in verdünnter Natronlauge mit violettblauer, in Alkohol mit rotbrauner, in konz. Schwefelsäure mit grünblauer Farbe.

Verfahren zur Darstellung von Aminonaphtholen von F. Sachs (D. R. P. Nr. 181 333) besteht darin, daß man Naphthole oder deren Alkalisalze mit Natriumamid, zweckmäßig unter Zusatz von gegen Natriumamid möglichst indifferenten Stoffen, auf höhere Temperaturen erhitzt. 1 Teil β-Naphthol wird mit der gleichen Menge Naphthalin verdünnt, $2^1/_2$ Stunden mit 1 bis 2 Teilen Natriumamid auf 220° erhitzt. Nach dem Versetzen der Schmelze mit Wasser wird angesäuert, und das Naphthalin mit Wasserdampf übertrieben. Das unangegriffene Naphthol wird abfiltriert und das in befriedigender Ausbeute entstandene Aminonaphthol durch fraktionierte Neutralisation ausgefällt. Es bildet annähernd reines 1.6-Aminonaphthol. Um zu verhindern, daß ein großer Teil des Natriumamids zur Bildung von Naphtholnatrium verbraucht wird, kann man auch unmittelbar vom Naphtholnatrium ausgehen, das natürlich gut getrocknet sein muß. Die Menge des Natriumamids kann in diesem Falle entsprechend vermindert werden. Noch einfacher ist es, das bei der Darstellung von β-Naphthol aus der Naphthalinsulfosäure auf der Schmelze sich abscheidende β-Naphtholnatrium abzuschöpfen und für die Natriumamidschmelze zu verwenden. — Ferner kann man, anstatt Naphthalin als Verdünnungsmittel zuzusetzen, auch andere gegen Natriumamid möglichst indifferente Stoffe, wie Paraffin, Chinolin und höhere Kohlenwasserstoffe der Schmelze zufügen. Auch bei Abwesenheit von solchen Verdünnungsmitteln erhält man aus β-Naphthol das 1.6-Aminonaphthol, wenn auch in geringerer Ausbeute. Es empfiehlt sich in diesem Falle die Temperatur der Schmelze etwas niedriger, auf 200 bis 210° zu halten. — Ersetzt man das β-Naphthol durch die gleiche Menge α-Naphthol, so erhält man vorzugsweise ein Aminonaphthol, das als 1.5-Aminonaphthol anzusprechen

ist. Es liefert bei der Kuppelung mit Diazonaphthalinsulfosäure den charakteristischen kornblumenblauen Farbstoff.

Verfahren zur Darstellung von Isatin und seinen im Benzolkern monomethylierten Derivaten von R. Bauer (D. R. P. Nr. 193 633) besteht darin, daß man Diphenyloxalimidchlorid bez. o-, m- oder p-Ditolyloxalimidchlorid mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt und das betreffende Isatin entweder durch Eingießen der Schwefelsäurelösung in Wasser unmittelbar ausfällt oder nach Entfernen der Schwefelsäure mit Ätzbaryt oder Ätzkalk die Lösung eindunstet und dann mit Salzsäure das Isatin ausfällt. — 5 Teile Di-o-tolyloxalimidchlorid werden in kleinen Portionen in die fünffache Menge reiner konzentrierter Schwefelsäure, welche auf dem Wasserbad erhitzt wird, eingetragen. Unter Aufschäumen entweicht Salzsäuregas. Wenn eine Probe eine klare Lösung in Wasser gibt, die auch beim Alkalischmachen klar bleibt, läßt man das Gemisch in Wasser einfließen. Die anfänglich klare Lösung trübt sich bald unter Ausscheidung roter Kristallhaare von o-Methylisatin, welche bereits nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol chemisch rein sind. Die Ausbeute beträgt bis zu 50 Proz. der Theorie.

Verfahren zur Darstellung von Trichloranthraflavinsäure von Wedekind & Cp. (D. R. P. Nr. 181 659) besteht darin, daß man das nach dem Verfahren des Pat. 179 916 (J. 1906, 74) erhältliche Chloradditionsprodukt der Anthraflavinsäure mit hochsiedenden Lösungsmitteln wie Xylol, Nitrobenzol oder Phenol bez. dessen Homologen erhitzt. — 10 Teile Hexachloranthraflavinsäure, 100 Teile Phenol werden am Rückflußkühler etwa 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Es entweichen Ströme von Chlorwasserstoff und die gebildete Trichloranthraflavinsäure scheidet sich in schönen glänzenden Nadeln schon teilweise in der Siedehitze aus. Nach dem Erkalten zerreibt man den Kristallkuchen, wäscht mit Alkohol oder Äther und trocknet. Man erhält so etwa 5,4 Teile sehr reine Trichloranthraflavinsäure. Diese ist gegen verdünnte heiße Alkalien beständig. Die schöne hellbraunrote heiße Lösung in verdünnter Natronlauge gibt beim Fällen mit Salzsäure schöne gelbe Nädelchen mit einem Gehalt von 31 Proz. Chlor. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser und zeichnet sich durch ein selbst in geringem Überschusse von Natronlauge in der Kälte unlösliches Natronsalz aus. In Lösungsmitteln wie Alkohol, Eisessig, Benzol ist sie schwer löslich. — An dem Verfahren wird nichts wesentliches geändert, wenn man das Chloradditionsprodukt mit anderen hochsiedenden Lösungsmitteln wie Xylol oder Nitrobenzol erhitzt. Die Abspaltung von Chlorwasserstoff geht hierbei je nach der angewendeten Temperatur mehr oder weniger schnell vor sich, bei Verwendung von Nitrobenzol z. B. ist die Reaktion in ganz kurzer Zeit beendet.

Verfahren zur Darstellung des p-Nitrodiphenylamins und seiner Derivate von J. Goldberg (D. R. P. Nr. 185 663) ist dadurch gekennzeichnet, daß man p-Nitrochlorbenzol auf aromatische

Aminoverbindungen in Gegenwart von Kupferjodür oder von Jod und Kupfer einwirken läßt. — Man löst 0,1 Teil Jod in 10 Teilen p-Nitrochlorbenzol auf, setzt 0,3 g fein verteiltes Kupfer hinzu und erhitzt die Masse, bis infolge der Bildung von Kupferjodür Entfärbung eingetreten ist. Alsdann setzt man 75 Teile Anilin sowie 5 Teile Kaliumcarbonat zu und erhitzt 20 Stunden lang am aufsteigenden Kühler, wobei sich die Mischung dunkel färbt. Nach beendeter Reaktion wird die Masse mit Salzsäure angesäuert und das nicht umgesetzte Chlornitrobenzol mit Wasserdampf abgetrieben. Der Rückstand wird aus Benzol und Alkohol umkristallisiert und so das bekannte p-Nitrodiphenylamin vom Schmelzpunkt 132° erhalten.

Verfahren zur Herstellung von Diphenylamin sowie Substitutionsprodukten desselben von J. Goldberg (D. R. P. Nr. 187 870) besteht darin, daß man aromatische Amine oder deren Acidylderivate mit Brombenzol in Gegenwart von Kupferjodür erhitzt. — 30 Teile Anilin werden mit einem Überschuß von Brombenzol unter Zusatz von 1 Teil Kupferjodür und etwas Potasche etwa 15 Stunden am Rückflußkühler erhitzt; durch Destillation mit Wasserdampf trennt man das leicht flüchtige Brombenzol sowie das etwa unangegriffene Anilin von dem entstandenen Diphenylamin. — In 200 k Nitrobenzol löst man 30 k o-Nitroanilin und 12 k Brombenzol, fügt 10 k Potasche, 100 g Kupferjodür und 100 g Jodbenzol hinzu und erhitzt ungefähr 10 Stunden am Rückflußkühler. Die Aufarbeitung der Reaktionsmasse erfolgt durch Abtreiben des Nitrobenzols mit Wasserdampf und Entfernen etwa unangegriffenen o-Nitranilins durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure. Das zurückbleibende o-Nitrodiphenylamin kann aus Alkohol umkristallisiert werden und wird so in roten glänzenden Kristallnadeln erhalten, die bei 75° schmelzen.

Verfahren zur Darstellung von Aminooxynaphthacenchinon von The Clayton Aniline Co. (D. R. P. Nr. 183 629) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die durch die Kuppelung der Oxynaphthoylbenzoesäure mit einer Diazoverbindung und Reduktion des entstandenen Azofarbstoffs erhältliche Aminooxynaphthoylbenzoesäure für sich oder mit einem hochsiedenden Lösungsmittel, z. B. Nitrobenzol oder Pyridin, erhitzt. 50 Teile Oxynaphthoylbenzoesäure werden mit der berechneten Menge Diazobenzolchlorid in alkalischer Lösung gekuppelt. Es entsteht ein rotbrauner Farbstoff, der durch Aussalzen und Umlösen seines Kalisalzes in schönen Kristallen erhalten werden kann. Das getrocknete Kalisalz wird zu einem feinen Pulver verrieben und in eine siedende Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure eingetragen. Nach einem halbstündigen Kochen scheidet sich die Aminooxynaphthoylbenzoesäure aus, die warm abfiltriert und gewaschen, dann unmittelbar ohne weitere Reinigung verarbeitet werden kann.

Octane aus Steinkohlenölen untersuchte F. B. Ahrens (Ber. deutsch. 1907, 848).

Elektrolytische Reduktion des p-Toluolsulfochlorids. Nach F. Fichter und W. Bernoulli (Z. Elektr. 1907, 310) gelingt diese ohne Titanchlorid.

Verfahren zur Darstellung einer Dichloranthraflavinsäure von Wedekind & Cp. (D. R. P. Nr. 187 685) besteht darin, daß man auf die wässerige Suspension von Anthraflavinsäure bei Gegenwart größerer Mengen Schwefelsäure nascierendes Chlor bei 120° einwirken läßt. 25 Teile Anthraflavinsäure werden in 2000 Teilen Wasser suspendiert, 2000 Teile Schwefelsäure von 60° Bé. zugegeben, auf etwa 120° erhitzt, und bei dieser Temperatur unter Rühren langsam eine Lösung von 50 Teilen Kaliumchlorat und 150 Teilen Kochsalz in 1000 Teilen Wasser zulaufen gelassen, dann noch etwa 1 Stunde bei ungefähr 120° gerührt. Darauf wird nach dem Erkalten und Zugeben von Natriumbisulfit filtriert, ausgewaschen, getrocknet. Die Ausbeute beträgt 27,6 Teile schön gelbe Dichloranthraflavinsäure.

Zur Herstellung von Salicylsäure erhitzt C. Rudolph (Z. angew. 1907, 384) ein Gemenge von 1 Teil Orthokresol mit 4 bis 5 Teilen Ätzkali und 2,4 bis 2,5 Teilen Natriumchromat (Na_2CrO_4) unter Zusatz von etwas Wasser so lange auf 210 bis 240°, bis das Chromat reduziert ist, und fällt dann aus der in Wasser gelösten und filtrierten Schmelze die gebildete Salicylsäure mit Salzsäure.

Die Unterscheidung mehrfacher Bindungen in den ungesättigten Verbindungen der aromatischen und der Fettreihe bespricht E. Molinari (Ber. deutsch. 1907, 4154), H. T. Bucherer (Z. angew. 1907, 877) die Bestimmung von Amido- und Hydroxylverbindungen der Benzol- und Naphthalinreihe.

Neue pat. Arzneimittel.

Verfahren zur Herstellung wässeriger Emulsionen von schweren Steinkohlenteerölen, Phenolen und verwandten Produkten, sowie von rohen Mineralölen von W. Spalteholz (D. R. P. Nr. 170 332) ist gekennzeichnet durch die Verwendung der durch Behandeln von Eiweißstoffen, insbesondere Casein, mit Alkalien oder alkalisch reagierenden Stoffen oder Säuren oder durch Gärung erhaltenen Spaltungsprodukten in alkalischer Lösung als Emulgierungsmittel.

Verfahren, um Phenol oder dessen Substitutionsprodukte, mit Ausnahme der Homologen des Phenols, sowie Hydroxylderivate mehrkerniger Kohlenwasserstoffe bez. Sulfosäuren aromatischer Kohlenwasserstoffe in Wasser löslich zu machen, von A. Friedländer (D. R. P. Nr. 181 288), besteht darin, daß man die Hydroxylverbindungen mit den Sulfosäuren aromatischer Kohlenwasserstoffe oder deren Salzen, gegebenenfalls unter Zusatz von Wasser, vermischt. — 10 k Phenol werden mit 3,5 k gepulvertem benzolsulfosaurem Natron in der Wärme gemischt und unter Abkühlung gerührt. Man erhält so ein Pulver, welches sich in jedem Verhältnis in Wasser löst. — 1 k Phenol

wird mit wenig Wasser verflüssigt und 200 g p-toluolsulfosaures Natrium darin gelöst. Die Flüssigkeit läßt sich in jedem Verhältnis mit Wasser verdünnen, so daß man beliebig starke wässerige Phenollösungen herstellen kann. — Zur Gewinnung der Phenole aus den betreffenden Teeröl-fraktionen wird das Teeröl bei gewöhnlicher Temperatur mit einer je nach dem Gehalte an Phenolen empirisch festgestellten, zur Lösung der Phenole gerade ausreichenden Menge einer konzentrierten wässerigen Lösung eines sulfosauren Salzes (z. B. benzolsulfosauren Natriums oder Kaliums oder toluolsulfosauren Natriums u. s. w.) ausgeschüttelt. Die Phenole lösen sich und werden nach dem Absitzen von den neutralen Ölen getrennt. Die Lösung wird dann mit der etwa 10fachen Menge Wassers verdünnt, wodurch sich die Kresole vollständig ausscheiden und abgetrennt werden können. Die Carbolsäure bleibt in der wässerigen Lösung und kann dieser durch Lösungsmittel, wie Äther oder Benzol, oder durch Destillation entzogen werden. Das zurückbleibende sulfosaure Salz wird wieder von neuem zur Extraktion verwendet. — Auf ähnliche Weise lassen sich aus Holzteer, z. B. Birkenteeröl oder Buchenholzteer, die therapeutisch wirksamen Bestandteile durch konzentrierte, wässerige Lösungen von Salzen der Sulfosäuren extrahieren und sodann durch Verdünnen, Abdestillieren oder Ausschütteln mit Äther, Benzol u. a. abscheiden. — 1 k Hydrochinon mit 2 k p-toluolsulfosaurem Natrium löst sich in jedem Verhältnis in Wasser auf.

Verfahren zur Darstellung von Salzen aus Naphtholmonosulfosäuren und p-Aminobenzoesäureäthylester in wässeriger Lösung oder in fester Form der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 181 324) besteht darin, daß man neutrale Metallsalze der Naphtholmonosulfosäuren auf Salze des p-Aminobenzoeäthylesters bez. die freien Säuren selbst auf freien p-Aminobenzoesäureäthylester einwirken läßt. — Die Salze besitzen die stark anästhetischen Wirkungen des p-Aminobenzoesäureäthylesters und zeichnen sich vor den mineralsauren Salzen des Esters durch geringere Reizwirkung sowie größere Löslichkeit und bessere Beständigkeit ihrer wässerigen Lösungen aus. — 246 Teile des neutralen Natriumsalzes der β-Naphtholmonosulfosäure Schäffer (2.6) werden in 3000 Teilen Wasser gelöst und die Lösung mit derjenigen aus 201,5 Teilen p-Aminobenzoesäureäthylesterchlorhydrat in 1000 Teilen Wasser vereinigt. Nach kurzer Zeit tritt Kristallisation ein und nach dem Erkalten wird der Kristallbrei abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet. Das so erhaltene Salz ist in heißem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwerer löslich. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:



$$\overset{2.\;\;6.}{C_{10}H_6OH\,SO_3H} \,.\, \overset{1.}{C_6H_4} \,.\, NH_2 \,.\, \overset{4.}{COOC_2H_5}.$$

In ähnlicher Weise erhält man Salze des p-Aminobenzoesäureäthylesters auch aus anderen Naphtholmonosulfosäuren.

Verfahren zur Darstellung von Borsäuresalzen des Hexamethylentetramins der Aktiengesellschaft für

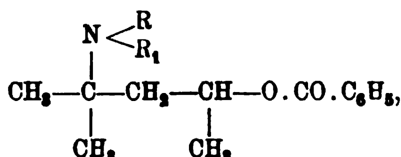
Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 188815) besteht darin, daß man Borsäure auf Hexamethylentetramin mit oder ohne Anwendung von Lösungsmitteln einwirken läßt. 62 Teile Borsäure und 140 Teile Hexamethylentetramin werden innig miteinander verrieben, worauf die bröcklig gewordene Masse im Trockenschrank bei etwa 60 bis 70° getrocknet wird. Das entstandene Produkt, welches 1 Mol. Wasser auf 1 Mol. der angewendeten Borsäure verloren hat, zeigt den Borsäuregehalt von etwa 33 Proz. (auf H_3BO_3 berechnet) und einen N-Gehalt von etwa 30 Proz., entspricht also dem Hexamethylentetraminmonoborat $HBO_2 . (CH_2)_6N_4$. — Oder 124 Teile Borsäure und 140 Teile Hexamethylentetramin werden verrieben und getrocknet. Das Produkt wird dann 2 Mol. Wasser auf die angewendeten 2 Mol. Borsäure verloren haben und enthält etwa 61 Proz. Hexamethylentetramin und etwa 54 Proz. Borsäure. Die Verbindung entspricht der Formel: $(HBO_2)_2 . (CH_2)_6N_4$. — Werden 186 Teile Borsäure und 140 Teile Hexamethylentetramin so verarbeitet, so verliert das Produkt auf die angewendeten 3 Mol. Borsäure 3 Mol. Wasser und zeigt einen Gehalt von etwa 51 Proz. Hexamethylentetramin und etwa 68 Proz. Borsäure (auf H_3BO_3 berechnet). Die Substanz entspricht demnach der Formel: $(HBO_2)_3 . (CH_2)_6N_4$. — Werden 13 Teile Borsäure in 100 Vol. Alkohol von 96 Proz. in der Wärme gelöst und dazu 28 Teile Hexamethylentetramin zugefügt, so geht letzteres in Lösung. Beim Abkühlen der filtrierten Lösung scheidet sich ein Salz in farblosen Kristallen ab, welches nach dem Trocknen die Zusammensetzung eines Hexamethylentetraminbiborates $(HBO_2)_2 . (CH_2)_6N_4$ besitzt. Die Hexamethylentetraminborate besitzen antiseptische Eigenschaften, welche sie zur Anwendung in der Medizin und in der Industrie befähigen.

Verfahren zur Darstellung des Urethans der m-Amino-p-äthoxybenzoesäure der Akt.-Ges. für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 189838) besteht darin, daß man chlorkohlensaures Äthyl auf m-Amino-p-äthoxybenzoesäure einwirken läßt. — Die physiologische Wirkung des Produktes besteht in einer Herabsetzung der Temperatur und in der antineuralgischen Wirkung. Die Löslichkeit des Produktes ist ein besonderer Vorzug gegenüber den bisher im Gebrauch befindlichen wasserunlöslichen Mitteln. — Die als Ausgangsmaterial für das Verfahren dienende m-Amino-p-äthoxybenzoesäure erhält man durch Oxydation des Acetyl-m-amino-p-kresoläthers und darauf folgende Abspaltung der Acetylgruppe; die so gewonnene Aminosäure ist in Wasser schwer löslich, leicht löslich dagegen in heißem Äthylalkohol oder Methylalkohol; ihr Chlorhydrat ist in heißem Wasser leicht löslich und gut kristallisierbar. Der Schmelzpunkt der Aminosäure liegt bei 198 bis 199°. — Zur Darstellung des Urethans löst man 43,6 Teile Chlorhydrat in 400 Teilen Wasser und 45 Teilen Soda und gibt bei 40 bis 50° langsam 22,5 Teile chlorkohlensaures Äthyl hinzu. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade fällt man das Urethan mittels Salzsäure; es kristallisiert aus Äthylalkohol in feinen Nadeln

vom Schmelzpunkt 211 bis 212° und ist in Wasser und Benzol schwer, in Äthyl- oder Methylalkohol mäßig löslich. Das Natronsalz wird erhalten durch Lösen von 50 Teilen Urethanäthoxybenzoesäure in einer heißen Lösung von 11,2 Teilen Soda in 400 Teilen Wasser und Abdampfen bis zur Trockne; es ist in Wasser sehr leicht löslich.

Verfahren zur Zerlegung von Gemischen der Guajacol-o- und -p-sulfosäuren der Chemischen Fabrik von Heyden A.-G. (D.R.P. Nr. 188506) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die freien Säuren oder ihre Salzlösungen in üblicher Weise in die basischen Salze der Erdalkalien, Erden oder Schwermetalle überführt und das unlösliche p-Salz von dem löslichen o-Salz nach den üblichen Methoden trennt, wonach gegebenenfalls die so erhaltenen Salze in bekannter Weise in die freien Säuren oder deren Alkalisalze übergeführt werden können. — Die beim Sulfurieren von Guajacol (am besten bei 30 bis 60°) erhaltene stark schwefelsäurehaltige sirupöse Mischung, die beim Stehen leicht zu einem Kristallkuchen erstarrt, wird in bekannter Weise in das neutrale Kalksalz übergeführt und hierauf der dunkelgefärbten Lösung dieses Salzes noch $^1/_2$ Mol. CaO, berechnet auf die angewandte Menge Guajacol, in Form einer feinen Kalkmilch unter Umrühren zugesetzt. An Stelle der Kalkmilch kann man auch die äquivalente Menge eines Gemisches von $CaCl_2 + NH_3$ in wässeriger Lösung oder auch nur Ammoniakflüssigkeit verwenden. Die dunkle Lösung entfärbt sich hierbei, und es scheiden sich bald erhebliche Massen farbloser, prismatischer Kristalle aus, welche in Wasser unlöslich sind und das basische Kalksalz der Guajacolparasulfosäure darstellen. Durch Schwefelsäure kann man es in freie Paraguajacolsulfosäure, durch Alkalicarbonat oder Bicarbonat in paraguajacolsulfosaures Alkali überführen. Das Salz der Orthosulfosäure bleibt in Lösung und kann in bekannter Weise auf freie Orthosäure oder deren Alkalisalze verarbeitet werden. — Die beim Sulfurieren des Guajacols erhaltene Mischung wird in bekannter Weise in das neutrale Bleisalz übergeführt und hierauf die kochende Lösung des letzteren mit $^1/_2$ Mol. PbO, berechnet auf das angewandte Guajacol, in Form von Bleiessig versetzt. In der Siedehitze scheidet sich nur Paraverbindung aus, während die Orthoverbindung in Lösung bleibt und erst beim Abkühlen ausfällt. Die Bleisalze sind in bekannter Weise in freie Säure oder Alkalisalze umzusetzen.

Darstellung von Benzoylalkylaminomethylpentanolen der Chemischen Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) (D.R.P. Nr. 181287). Nach dem Verfahren des Hauptpatentes 175080 (J. 1906, 89) werden die Benzoylalkylaminoäthanole in der Weise erhalten, daß man Alkylaminoäthanole bez. deren Salze benzoyliert. Es wurde nun gefunden, daß man in gleicher Weise zu den Benzoylalkylaminomethylpentanolen (Benzoylalkyldiacetonalkaminen), die ebenfalls anästhesierende Eigenschaften besitzen, gelangen kann, wenn man von den entsprechenden Alkylaminomethylpentanolen ausgeht. Die Benzoylalkylaminomethylpentanole entsprechen der allgemeinen Formel:



worin R ein Alkyl, R_1 einen Alkylrest oder ein Wasserstoffatom bedeutet. — Es werden z. B. 350 g Methylaminomethylpentanol (Methyldiacetonalkamin) in 150 g warmem Wasser gelöst und mit 600 g Benzoesäureanhydrid $1^1/_2$ bis 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Man säuert alsdann mit Salzsäure an und saugt die abgeschiedene Benzoesäure ab. Die mit Soda alkalisch gemachte Lösung des Reaktionsproduktes wird mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren der ätherischen Lösung hinterbleibt als Rückstand das freie Benzoylmethylaminomethylpentanol als ein schweres Öl. Das salzsaure Salz kristallisiert aus Alkohol-Äther in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 161 bis 162° (unkorr.). 10 Teile des salzsauren Salzes lösen sich in 13 Teilen Wasser von 15°.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 189482) wird 1 k Dimethylaminoisopropylalkohol (Berichte 1881, 2407) in 500 g Wasser gelöst und unter Erwärmung allmählich mit 3 k Benzoesäureanhydrid versetzt und etwa 3 Stunden erhitzt. Alsdann wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert, die abgeschiedene Benzoesäure durch Abfiltrieren und Ausäthern entfernt und die Base durch Alkali in Freiheit gesetzt. Die freie Base bildet ein schweres Öl, das in Wasser schwer löslich ist. Das salzsaure Salz kristallisiert aus Alkohol-Äther in schönen, großen Blättchen vom Schmelzpunkt 127 bis 128°. Das salzsaure Salz ist in Wasser sehr leicht löslich. — 800 g Dimethylaminoisopropylalkohol werden in 3 k Äther gelöst und unter Eiskühlung mit 1,2 k Benzoylchlorid versetzt, das zur Hälfte mit Äther verdünnt ist. Nach kurzer Zeit scheidet sich das salzsaure Salz des Benzoyldimethylaminoisopropylalkohols aus. Zur Reinigung wird es aus Alkohol-Äther umkristallisiert.

Verfahren zur Darstellung von Dialkylmalonaminsäureestern der Chemischen Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) (D. R. P. Nr. 182045) besteht darin, daß man Malonaminsäureester alkyliert. — 131 g Malonaminsäureäthylester werden mit einer Lösung von 23 g Natrium in 350 cc Alkohol versetzt, darauf 170 g Jodäthyl zugefügt und etwa $1^1/_2$ Stunden gekocht. Der hierbei entstehende Monoäthylmalonaminsäureäthylester wird dann weiter alkyliert, indem man 26 g Natrium, 450 cc Alkohol und 170 g Jodäthyl hinzufügt und bis zur neutralen Reaktion kocht. Nach sechsstündigem Erhitzen wird der Alkohol abdestilliert, mit Essigsäure versetzt, der Überschuß der Säure mit Soda abgestumpft und der Diäthylmalonaminsäureester ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers und Auskristallisieren aus Ligroin bildet der Körper Nadeln vom Schmelzpunkt

79°. Zur weiteren Reinigung des Produktes kann man es im Vakuum abdestillieren. — 131 g Malonaminsäureäthylester werden mit einer Lösung von 46 g Natrium in etwa 500 cc Alkohol versetzt und hierzu nach und nach 350 g Jodpropyl gegeben. Es wird solange auf dem Wasserbade erhitzt, bis alles Natrium, das in Form des Natriumsalzes des Malonamidesters vorhanden ist, zur Umsetzung gelangt, was ungefähr 5 bis 6 Stunden in Anspruch nimmt. Der Alkohol wird alsdann abdestilliert. Nach Zusatz von Essigsäure und Abstumpfen des Säureüberschusses mit Soda wird der entstandene Dipropylmalonaminsäureäthylester mit Äther oder Benzol ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Ligroin erhält man die genannte Verbindung in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 92°. — An Stelle von Alkyljodiden können auch andere Alkylierungsmittel, wie z. B. Dialkylsulfat, Verwendung finden. — Die Dialkylmalonaminsäureester sollen als Ausgangsprodukte für die Darstellung von Dialkylbarbitursäuren dienen.

Verfahren zur Darstellung eines Kondensationsproduktes aus Formaldehyd und Holzteer derselben Chemischen Fabrik (D. R. P. Nr. 184 269) ist dadurch gekennzeichnet, daß man gewöhnlichen oder polymeren Formaldehyd auf Holzteer unter Ausschluß von Kondensationsmitteln einwirken läßt. 1 k Holzteer wird mit 200 g Paraformaldehyd unter Rühren auf etwa 130° erhitzt und die Masse einige Zeit auf dieser Temperatur gehalten. Durch kurzes Waschen mit Äther erhält man das Reaktionsprodukt als feine schlammige Masse, die nach dem Trocknen ein graubraunes, feines Pulver darstellt. Durch die Einwirkung des Äthers wird das Produkt möglichst geruchlos gemacht. — Man kocht 500 g Holzteer mit 500 g 40proz. Formaldehydlösung längere Zeit, destilliert die überschüssige Formaldehydlösung ab, dampft die zähe Masse ein und wäscht kurz mit Äther. Das Kondensationsprodukt stellt ein graubraunes, feines, schwach bez. angenehm riechendes Pulver dar, das in Wasser unlöslich, dagegen in Aceton, Chloroform und kaustischen Alkalien löslich ist.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 186 263) werden 6 k Holzteer mit 1,6 k Paraformaldehyd gemischt und in einem Rührwerk unter einem Druck von 100 bis 200 mm mit überhitztem Wasserdampf erhitzt, der eine Temperatur von etwa 115° besitzt. Es destilliert hierbei bei etwa 70° das im Teer enthaltene Wasser über. Man hält die Temperatur dann noch 2 bis 3 Stunden möglichst hoch, bis etwa 110°. Nach dem Erkalten erhält man in einer Ausbeute von 90 Proz. eine feste bräunliche Masse, die nach dem Pulvern ein für dermatologische Zwecke sofort verwendbares Produkt ergibt. Der angewandte Holzteer besaß einen Gesamtphenolgehalt von 39,8 Proz. — Bei Anwendung von Formaldehydlösung muß etwas länger erhitzt werden.

Verfahren zur Darstellung eines trockenen, fast geruchlosen Produkts aus Holzteer der Chemischen Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) (D. R. P. Nr. 186 885)

ist dadurch gekennzeichnet, daß man Chlormethylalkohol oder dessen höhere aus Oxymethylenchloriden bestehende Fraktionen auf Holzteer einwirken läßt. Gleiche Teile Holzteer und roher Chlormethylalkohol oder dessen höhere aus Oxymethylenchloriden bestehende Fraktionen werden bei gewöhnlicher Temperatur vorsichtig gemischt, wobei sich der Holzteer in Chlormethylalkohol auflöst. Es erfolgt hierbei eine ziemlich heftige Reaktion, die man durch Kühlen etwas mäßigt. Zur Vollendung der Reaktion kann man noch kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmen. Dann gießt man das Reaktionsprodukt in Wasser, zerkleinert es nach dem Erkalten und wäscht mit Wasser aus. — Das Kondensationsprodukt, das zu dermatologischen Zwecken Verwendung finden soll, stellt ein braunschwarzes, fast geruchloses Pulver dar, das in Wasser, verdünnten Säuren und kaustischen Alkalien unlöslich ist. Es ist ferner unlöslich in Petroläther, wenig löslich in Äther und Benzol, löslicher in absolutem Alkohol, leicht löslich in Chloroform, Aceton, Essigäther und Eisessig.

Verfahren zur Darstellung von C-C-Dialkylbarbitursäuren derselben Chemischen Fabrik (D. R. P. Nr. 189076) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die durch Kondensation von Dialkylmalonsäureester mit Guanidin oder von Monoalkylmalonsäureester mit Guanidin und folgende Alkylierung erhältlichen Dialkylmalonylguanidine (5-Dialkyl-2-imino-4.6-dioxypyrimidine) mit Nitriten in saurer Lösung behandelt. — 1 k C-C-Diäthylmalonylguanidin (hergestellt, indem man entweder auf Diäthylmalonsäureester Guanidinrhodanat und Natriumalkoholat einwirken läßt, oder daß man zunächst vom Monoäthylmalonsäureester ausgeht, diesen mit Guanidinrhodanat und Natriumalkoholat kondensiert und alsdann die zweite Äthylgruppe einführt) wird in 17 k verdünnter Schwefelsäure (12proz.) gelöst und darauf bei 100° eine konzentrierte wässerige Lösung von Natriumnitrit unter gutem Umrühren eingetragen. Nach dem Erkalten neutralisiert man genau mit Ammoniak. Beim Einengen der Flüssigkeit scheidet sich die in Wasser schwer lösliche C-C-Diäthylbarbitursäure ab. Durch Umkristallisieren aus Wasser wird die Verbindung weiter gereinigt. — Die Darstellung anderer Alkylderivate erfolgt in analoger Weise, indem man von den entsprechenden Alkylmalonsäureestern ausgeht. — 1 k C-C-Dimethylmalonylguanidin (in analoger Weise hergestellt wie die Diäthylverbindung) wird in 17 k 12proz. Schwefelsäure gelöst und darauf bei 100° eine konzentrierte wässerige Lösung von Natriumnitrit unter Rühren eingetragen. Nach dem Erkalten wird mit Ammoniak neutralisiert. Beim Einengen der Flüssigkeit scheidet sich die in kaltem Wasser schwer lösliche Dimethylbarbitursäure vom Schmelzpunkt 265° ab.

Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 180669) besteht darin, daß man die am Kohlenstoff alkylierten Dialkyl-2.4-diimino-6-oxypyrimidine mit wässerigen Säuren be-

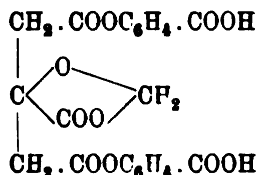
handelt. — 10 Teile 5-Diäthyl-2.4-diimino-6-oxypyrimidin werden mit 20 Teilen 50proz. Schwefelsäure 5 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Hierbei scheidet sich die Diäthylbarbitursäure in schön ausgebildeten Kristallen ab. Durch einmaliges Umkristallisieren aus Wasser erhält man die Diäthylbarbitursäure in reiner Form. — 20 Teile 5-Dimethyl-2.4-diimino-6-oxypyrimidin werden mit 40 Teilen rauchender Salzsäure 4 Stunden im Einschlußrohr auf 130° erhitzt. Nach dem Erkalten ist der Rohrinhalt zu kleinen blättrigen Kristallen der Dimethylbarbitursäure vom Schmelzpunkt 267° erstarrt. Zur Reinigung wird die Säure aus Wasser umkristallisiert. — An Stelle von Schwefelsäure oder Salzsäure können auch andere Säuren Verwendung finden.

Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 183 628) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Dialkylmalonyldiurethane für sich oder unter Zusatz von Kohlensäurederivaten, wie Diphenylcarbonat und Harnstoff, auf höhere Temperaturen erhitzt. Diäthylmalonyldiurethan (erhalten aus Diäthylmalonylchlorid und Äthylurethan) wird 5 Stunden lang auf 200 bis 210° erhitzt, die Schmelze in Ammoniak gelöst, filtriert und aus dem Filtrat das Ammoniak weggekocht. Beim Abkühlen scheidet sich die CC-Diäthylbarbitursäure aus, die dann noch aus Wasser umkristallisiert wird. — 10 Teile Diäthylmalonyldiurethan und 7 Teile Harnstoff werden 5 Stunden lang auf 200 bis 205° erhitzt und die Reaktionsmasse dann wie vorhin beschrieben aufgearbeitet. — 10 Teile Dimethylmalonyldiurethan und 15 Teile Diphenylcarbonat werden in der beschriebenen Weise erhitzt und die so erhaltene Dimethylbarbitursäure in derselben Weise isoliert. — Das Verfahren verläuft in analoger Weise zur Herstellung von anderen Dialkylbarbitursäuren, wie z. B. Dipropyl-, Methyläthylbarbitursäure u. s. w.

Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 187 990) besteht darin, daß man statt der verwendeten Kondensationsprodukte aus Dicyandiamid (J. 1905, 96) die entsprechenden Kondensationsprodukte aus Guanylharnstoff mit Dialkylderivaten des Malonesters, der Malonylhaloide, der Cyanessigester oder des Malonitrils mit Säuren behandelt. — 10 Teile des durch Kondensation von salzsaurem Guanylharnstoff mit Diäthylmalonester erhältlichen Gemisches von Kondensationsprodukten werden mit 30 Teilen Schwefelsäure von 50 Proz. einige Zeit auf 100° erhitzt, wobei sich CC-Diäthylbarbitursäure bildet, die in üblicher Weise abgeschieden und gereinigt wird. — 10 Teile des durch Kondensation von salzsaurem Gunaylharnstoff mit Diäthylcyanessigester erhältlichen Gemisches von Kondensationsprodukten werden mit 30 Teilen Schwefelsäure von 50 Proz. einige Zeit auf 100° erhitzt, wobei sich die Diäthylbarbitursäure abscheidet. — 10 Teile des Kondensationsproduktes aus Diäthylmalonester mit Guanylharnstoff werden mit 40 Teilen krist. Oxalsäure und 300 Teilen Wasser am Rückflußkühler gekocht. Durch Ausschütteln der Lösung mit Äther und Um-

kristallisieren des Abdampfrückstandes aus Wasser werden große Kristalle von reiner Diäthylbarbitursäure erhalten. — 10 Teile des Kondensationsproduktes von Diäthylmalonitril mit Guanylharnstoff werden 4 Stunden mit 350 Teilen Salpetersäure (50proz.) am Rückflußkühler gekocht. Die dabei entstehende Diäthylbarbitursäure wird mit Äther ausgeschüttelt und durch Umkristallisieren aus Wasser rein erhalten.

Herstellung von Methylencitrylsalicylsäure. Dieselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 185 800) haben gefunden, daß man durch Einwirkung der aus Methylencitronensäure oder ihren Salzen und Fünffachhalogenphosphor erhältlichen Dihalogenide der Methylencitronensäure auf Salicylsäure oder ihre Salze die bisher unbekannte Methylencitrylsalicylsäure der Formel



erhält. Bei Anwendung der freien Salicylsäure fügt man der Reaktionsmasse halogenwasserstoffbindende Substanzen, wie Chinolin, Dimethylanilin u. s. w., zu. Die so erhältliche neue Säure zeichnet sich durch Geschmackfreiheit und völlige Reizlosigkeit aus. Sie übertrifft in dieser Beziehung selbst die bisher in der Therapie vielfach als Ersatzmittel für Salicylsäure angewandte Acetylsalicylsäure und hat sich bereits als ein sehr wertvolles Antirheumaticum erwiesen. Für ihre therapeutische Verwertung ist dabei noch von besonderer Bedeutung, daß bei ihrer Spaltung im alkalischen Darmsaft gleichzeitig auch der darin enthaltende Formaldehyd zur Abspaltung gelangt. — 276 Teile Salicylsäure werden in Benzol gelöst, 484 Teile Dimethylanilin zugefügt und nach und nach mit einer Lösung von 241 Teilen Methylencitronensäuredichlorid in Benzol versetzt. Die Reaktion beginnt sofort unter Erwärmung. Es wird einige Stunden stehen gelassen, mit stark verdünnter Salzsäure zur Entfernung des Dimethylanilins behandelt und dann mit Wasser ausgewaschen, wobei sich bisweilen bereits das neue Produkt kristallinisch abscheidet. Eventuell gewinnt man dasselbe durch Abdestillieren des Lösungsmittels. Zur weiteren Reinigung kann dasselbe aus einem geeigneten Lösungsmittel umkristallisiert werden. — Die Methylencitrylsalicylsäure bildet farblose, in Alkohol, Aceton und Essigäther leicht lösliche Kristalle, welcher schwerer löslich in Äther und Benzol und fast unlöslich in Wasser und Petroläther sind. In Sodalösung löst sie sich unter Bildung des Natriumsalzes auf. Schmelzpunkt der Methylencitrylsalicylsäure 150 bis 155°.

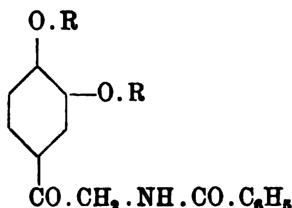
Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 193 114) werden Verbindungen mit wertvollen therapeutischen Eigenschaften erhalten, wenn man statt Salicylsäure Kresotinsäuren verwendet. 304 Teile p-Kresotinsäure

($OH:COOH:CH_3 = 1:2:4$) werden in Benzol gelöst, 330 Teile Dimethylanilin zugefügt und nach und nach mit einer Lösung von 241 Teilen Methylencitronensäuredichlorid in Benzol versetzt. Die Reaktion beginnt sofort unter Erwärmung. Es wird einige Stunden stehen gelassen, mit stark verdünnter Salzsäure zur Entfernung des Dimethylanilins behandelt und dann mit Wasser ausgewaschen, wobei sich bisweilen bereits das neue Produkt kristallinisch abscheidet. Gegebenenfalls gewinnt man es durch Abdestillieren des Lösungsmittels. Zur weiteren Reinigung kann es aus einem geeigneten Lösungsmittel umkristallisiert werden. Die Methylencitryl-p-kresotinsäure bildet farblose, in Alkohol, Aceton und Essigäther leicht lösliche Kristalle, welche schwerer löslich in Äther und Benzol und fast unlöslich in Wasser und Petroläther sind. In Sodalösung löst sie sich unter Bildung des Natriumsalzes auf. Schmelzpunkt der Methylencitryl-p-kresotinsäure 175 bis 178°. — Oder 304 Teile p-Kresotinsäure ($OH:COOH:CH_3 = 1:2:4$) werden in Chloroform gelöst, mit 350 Teilen Chinolin versetzt und nach und nach 241 Teile Methylencitronensäuredichlorid zugefügt. Nach Beendigung der sofort unter Erwärmung eintretenden Reaktion wird die Methylencitryl-p-kresotinsäure wie vorhin beschrieben isoliert. — Oder 456 Teile Dikalium-p-kresotinat (erhalten aus 2 Mol. KOH und 1 Mol. p-Kresotinsäure ($OH:COOH:CH_3 = 1:2:4$) oder aus 1 Mol. Kalium-p-kresotinat und 1 Mol. KOH) werden in fein gemahlenem Zustand in Benzol suspendiert und nach und nach mit einer Auflösung von 241 Teilen Methylencitronensäuredichlorid in Benzol versetzt. Nach beendeter Reaktion wird stark verdünnte Salzsäure zugefügt. Entweder scheidet sich hierbei die Methylencitryl-p-kresotinsäure kristallinisch ab und wird abfiltriert oder man erhält sie durch Abdestillieren des Benzols. — Oder 304 Teile Oxy-o-toluylsäure ($OH:COOH:CH_3 = 1:2:3$) werden in Chloroform gelöst, mit 300 Teilen Chinolin versetzt und eine Lösung von 241 Teilen Methylencitronensäuredichlorid in Chloroform unter Rühren zugefügt. Die Reaktion beginnt sofort unter Temperaturerhöhung. Nach mehrstündigem Stehen wird die Reaktionsmasse durch Waschen mit salzsäurehaltigem Wasser von Chinolin befreit. Hierbei scheidet sich ein Teil der Methylencitryloxytoluylsäure ab, der Rest wird durch Abdestillieren des Chloroforms gewonnen. Zur Reinigung wird das Produkt aus Eisessig oder Alkohol umkristallisiert. — Die Methylencitryloxy-o-toluylsäure bildet fast farblose, nahezu geschmackfreie Kristalle, die in Wasser fast unlöslich sind, dagegen sich leicht in Alkohol und Eisessig auflösen. Der Körper schmilzt unscharf bei 170 bis 175°. — In analoger Weise verläuft die Reaktion bei Verwendung anderer Dihalogenide der Methylencitronensäure.

Verfahren zur Darstellung von Benzoylaminoacetobrenzcatechinäthern der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 185 598) besteht darin, daß man Hippursäurechlorid auf die Brenzcatechinäther in Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken läßt. — 60 Teile Hippursäurechlorid werden in 300 Teilen

Schwefelkohlenstoff suspendiert und hierzu 40 Teile fein gepulvertes Aluminiumchlorid gegeben; es tritt (u. U. nach kurzem Anwärmen) Reaktion ein, das Gemisch schmilzt zusammen und wird nach einiger Zeit dickflüssig. Man gießt den Schwefelkohlenstoff ab, gibt zu dem Rückstand vorsichtig 50 Teile Veratrol und erwärmt dann noch etwa 10 bis 15 Stunden allmählich steigernd auf 80 bis 110°, bis die anfangs dünnflüssige Masse fest geworden ist. Nach dem Erkalten wird die Schmelze vorsichtig mit Wasser erwärmt, etwa unverändertes Veratrol mit Wasserdampf abdestilliert und der Rückstand mit Äther behandelt. Hierbei bleibt bereits ein Teil des gebildeten N-Benzoylaminoacetoveratrols als fast farbloses Pulver zurück, welches man abfiltriert. Das ätherische Filtrat wird darauf mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen, getrocknet und der Äther abdestilliert. Aus dem öligen Rückstand kristallisiert der Rest des gebildeten N-Benzoylaminoacetoveratrols aus. Der neue Körper wird aus Alkohol umkristallisiert. Verfilzte Nadeln, welche bei 155° schmelzen. — Zu einer Mischung von 60 Teilen Hippursäurechlorid und 50 Teilen Brenzcatechindiäthyläther werden allmählich unter Umrühren 40 Teile fein gepulvertes Aluminiumchlorid zugegeben. Die Masse erwärmt sich hierbei stark, färbt sich rot und wird dünnflüssig. Sie wird dann noch zur Beendigung der Reaktion ungefähr 20 Stunden im lebhaft siedenden Wasserbad erwärmt, dann Wasser zugesetzt, mit Wasserdampf destilliert und der Rückstand mit viel Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung hinterläßt nach dem Waschen mit Natronlauge, Trocknen und Abdestillieren des Äthers den N-Benzoylaminoacetobrenzcatechindiäthyläther als langsam erstarrendes Öl. Das neue Produkt wird zur Reinigung aus Alkohol umkristallisiert. Es stellt dann Nadeln dar, die bei 152° schmelzen. — Statt Veratrol oder Diäthylbrenzcatechin können auch andere Äther des Brenzcatechins verwendet werden.

Verfahren zur Darstellung von Aminoacetobrenzcatechin der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 189 483) besteht darin, daß man die nach dem Verfahren des Pat. 185 598 erhältlichen N-Benzoylaminoacetobrenzcatechindialkyläther der Zusammensetzung:



(R = Alkyl) mit wässerigen Mineralsäuren erhitzt. Das durch die Einwirkung von Hippursäurechlorid auf Veratrol erhältliche N-Benzoylaminoacetoveratrol wird mit 4 Teilen reiner konzentrierter Salzsäure 2 Stunden im Autoklaven auf 170° erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt, abfiltriert, das Filtrat im Vakuum ein-

gedampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, nochmals filtriert und aus der wässerigen Lösung das Aminoacetobrenzcatechin durch Zusatz von Ammoniak abgeschieden. Die Ausbeute ist fast quantitativ. — N-Benzoylaminoacetoveratrol wird mit 4 Teilen reiner konzentrierter Salzsäure 5 bis 6 Stunden im Autoklaven auf 100 bis 110° erhitzt und das Aminoacetobrenzcatechin in der vorhin beschriebenen Weise isoliert. — N-Benzoylaminoacetoveratrol wird mit 4 Teilen reiner konzentrierter Salzsäure 2 Stunden im Autoklaven auf 190° erhitzt und das Aminoacetobrenzcatechin isoliert. — 1 Teil N-Benzoylaminoacetobrenzcatechindiäthyläther wird mit 5 Teilen 15proz. Salzsäure 5 Stunden im Autoklaven auf 150° erhitzt und das Aminoacetobrenzcatechin wie beschrieben, isoliert. — 1 Teil N-Benzoylaminoacetoveratrol wird mit 2 Teilen Schwefelsäure (66 Bé.) und 4 Teilen Wasser 4 Stunden unter Druck auf 170° erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt, die überschüssige Schwefelsäure durch Zusatz von Barytwasser gefällt und das ausgeschiedene Bariumsulfat abfiltriert. Aus dem Filtrat wird darauf nach dem Einengen desselben im Vakuum das Aminoacetobrenzcatechin durch Zusatz von Ammoniak gefällt. Es können auch andere Benzoylaminoacetobrenzcatechinäther oder andere Säuren verwendet werden.

Verfahren zur Darstellung von Alkyläthern der aromatischen Reihe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 189 843) besteht darin, daß man auf Körper, welche eine oder mehrere Phenolhydroxylgruppen enthalten, Nitrosomono- oder -dialkylharnstoffe in Gegenwart von Alkali- oder Erdalkalihydroxyden, Ammoniak oder organischen Basen einwirken läßt. — 15 Teile Morphin werden in 100 Teilen Methylalkohol suspendiert und 2 Teile Natriumhydroxyd in wenig Wasser gelöst zugegeben. Zu der auf 0° abgekühlten Lösung gibt man darauf langsam 6 Teile Nitrosomonomethylharnstoff. Nach Beendigung der Reaktion wird der Methylalkohol abdestilliert, zum Rückstand Natronlauge zugegeben und das gebildete Codein durch Ausschütteln mit Benzol in Lösung gebracht und hieraus dann nach Verdampfen des Benzols isoliert. — 15 Teile β-Naphthol werden in 100 Teilen Normalkalilauge gelöst und zu dieser Lösung 7 Teile Nitrosodiäthylharnstoff langsam und unter Kühlung zugegeben. Hierbei scheidet sich der β-Naphtholäthyläther ab. Derselbe wird noch durch Umkristallisieren gereinigt. — 55 Teile Brenzcatechin werden in 2000 Teilen Äthylalkohol gelöst und 55 Teile Nitrosomonomethylharnstoff zugegeben. Zu dem auf etwa 0° abgekühlten Gemisch läßt man langsam unter Umrühren 20 Teile Natriumhydroxyd in wenig Wasser gelöst zutropfen. Nach Beendigung der Reaktion wird filtriert, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert, um den entstehenden Brenzcatechinmonomethyläther (Guajacol) ganz rein zu erhalten. — 124 Teile Guajacol werden in 2000 Teilen Methylalkohol gelöst und 140 Teile Nitrosodimethylharnstoff zugegeben. Zu dem auf 0° abgekühlten Gemisch läßt man langsam unter Umrühren eine konzentrierte wässerige

Lösung von 160 g Barythydrat fließen. Sodann wird der Methylalkohol abdestilliert, der Rückstand mit Äther ausgeschüttelt und das gebildete Veratrol nach dem Abdestillieren des Äthers durch fraktionierte Destillation gereinigt. Der durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Dimethylharnstoff erhältliche Nitrosodimethylharnstoff stellt gut ausgebildete, etwas rötlich gefärbte Nadeln dar, die bei 96° unter Zersetzung schmelzen. Sie sind schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton. — 126 Teile Pyrogallol werden in 2000 Teilen Methylalkohol gelöst und 120 Teile konzentrierte Natronlauge zugegeben. In die auf 0° abgekühlte Lösung trägt man langsam 400 Teile Nitrosodiäthylharnstoff ein. Nach Beendigung der Reaktion destilliert man den Alkohol ab, nimmt den Rückstand in Äther auf und reinigt den Pyrogalloltriäthyläther durch fraktionierte Destillation und Kristallisation. — Das Verfahren verläuft in analoger Weise unter Verwendung von anderen Nitrosoalkylharnstoffen oder von anderen Körpern, welche eine oder mehrere Phenolhydroxylgruppen enthalten, wie z. B. das Phenol und seine Derivate, andere Naphtholderivate, Dioxynaphthalinderivate, Anthrol u. s. w., oder von anderen alkalisch reagierenden Substanzen, wie Ätzkalk, Ammoniak, Äthylamin oder Diäthylamin.

Verfahren zur Herstellung von Alkyloxyacetylverbindungen von Alkoholen der hydroaromatischen Reihe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 191 547) besteht darin, daß man diese Alkohole mit Hilfe von Alkyloxyessigsäure oder ihren Derivaten esterifiziert. 154 Teile Borneol werden mit 79 Teilen Pyridin in 500 Teilen Benzol gelöst und zu der so erhaltenen Lösung 122,5 Teile Äthoxyessigsäurechlorid unter Kühlung zugegeben. Nachdem alles Chlorid verschwunden ist, wird die Benzollösung durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure vom Pyridin befreit, mit Wasser gewaschen, getrocknet und nach dem Abdestillieren des Benzols der Rückstand im Vakuum destilliert. Das so erhaltene Äthylglykolylborneol der Formel $C_{10}H_{17}O.CO.CH_2.OC_2H_5$ bildet eine farb- und geruchlose Flüssigkeit, die bei 175 bis 178° unter einem Druck von etwa 20 mm Druck siedet. Der Ester besitzt einen schwachen aromatischen Geschmack. Der in gleicher Weise dargestellte Äthoxyessigester des Santalols bildet ebenfalls eine geruch- und geschmacklose Flüssigkeit, die bei 185 bis 190° unter einem Druck von etwa 20 mm siedet. — Anstatt des Äthoxyessigsäurechlorids kann auch die äquivalente Menge des entsprechenden Bromids verwendet werden. — 156 Teile Menthol werden in 500 Teilen Benzol und 158 Teilen Pyridin gelöst und die so erhaltene Lösung mit 90 Teilen Methoxyessigsäure versetzt. Unter Abkühlen und Rühren gibt man darauf zu dieser Lösung eine Auflösung von 100 Teilen Phosgen in Benzol und läßt einige Zeit stehen. Die Reaktionsmasse wird wie oben aufgearbeitet. Der Methoxyessigsäureester des Menthols bildet eine farb- und geruchlose Flüssigkeit von schwach aromatischem Geschmack, die bei 140° unter einem Druck von etwa 10 mm siedet. — Die Esterifizierung

kann auch nach irgendeiner anderen der üblichen Methoden ausgeführt werden.

Verfahren zur Darstellung von geruchlosen, geschmacklosen und haltbaren Jodpräparaten der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 180 622) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die freien hochmolekularen Monojodfettsäuren in die unlöslichen neutralen Salze der alkalischen Erden oder der Magnesia verwandelt. 25 Teile kristallisiertes wasserhaltiges Chlorcalcium werden in 120 Teilen Alkohol warm gelöst und in die Flüssigkeit gasförmiges Ammoniak im Überschuß eingeleitet, wobei Chlorammonium ausfällt; man fügt dann noch 130 Teile 92proz. Alkohol zu, kühlt auf gewöhnliche Temperatur ab und läßt unter fortwährendem starken Rühren in dünnem Strahl eine Lösung von 44 Teilen Monojodbehensäure, die aus Erucasäure durch Anlagerung von Jodwasserstoff gewonnen wird, in 120 Teilen Alkohol einfließen. Das Calciumsalz scheidet sich als farbloser, dicker Niederschlag ab, der scharf abgesaugt und zunächst mit Alkohol gewaschen wird, dann verreibt man ihn mit kaltem Wasser, saugt ab und wäscht mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion. Zum Schluß wird das Salz abermals mit Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es bildet ein farbloses, geschmackloses, in Wasser und Alkohol fast unlösliches Pulver. Die Zusammensetzung des Salzes entspricht ungefähr der Formel $(C_{22}H_{42}O_2J)_2Ca$. — Dasselbe Salz entsteht durch Umsetzung von jodbehensaurem Alkali mit Kalksalzen in wässeriger Lösung. Man löst zu dem Zweck Jodbehensäure in etwas mehr als der für 1 Mol. berechneten Menge sehr verdünnter Kalilauge (etwa $^1/_{50}$ normal) durch Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur, fügt die berechnete Menge Chlorcalcium als verdünnte wässerige Lösung hinzu, schüttelt, bis der farblose Niederschlag zu einer flockigen Masse zusammengeballt ist, saugt diesen ab, wäscht mit Wasser und später mit Alkohol und trocknet im Vakuum. — Oder 27 Teile kristallisiertes wasserhaltiges Chlormagnesium werden mit 15 Teilen Chlorammonium in 55 Teilen heißem Wasser gelöst, die Lösung mit gasförmigem Ammoniak übersättigt, wobei ein Niederschlag entsteht, und die filtrierte Flüssigkeit mit 400 Teilen Methylalkohol vermischt. In diese Flüssigkeit gießt man allmählich und unter starkem Umrühren eine Lösung von 50 Teilen Jodbehensäure in 400 Teilen Methylalkohol, filtriert den Niederschlag, wäscht erst mit Methylalkohol, dann sorgfältig mit Wasser und schließlich wieder mit Methylalkohol. Das im Vakuum getrocknete Salz ist ebenfalls ein farbloses, geschmackloses Pulver. — Dasselbe Salz entsteht durch Umsetzung von jodbehensaurem Alkali mit Chlormagnesium. — Zur Herstellung von jodstearinsaurem Calcium dient die Jodstearinsäure, die aus Ölsäure durch Anlagerung von Jodwasserstoff entsteht. Die Darstellung ist dieselbe wie die für jodbehensaures Calcium angegebene, nur wird das Salz nach dem Waschen mit Wasser, nicht mit Alkohol, sondern mit Aceton ausgelaugt, wobei es seine klebrige Beschaffenheit verliert und sich in ein farbloses, ge-

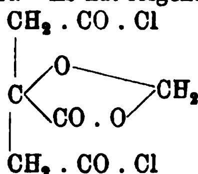
schmackloses Pulver verwandelt. — Oder eine Lösung der Jodstearinsäure in etwas mehr als der berechneten Menge sehr verdünnter Kalilauge wird durch eine verdünnte Lösung von Chlorcalcium, dessen Menge dem Alkali entspricht, unter Schütteln gefällt, der farblose Niederschlag abgesaugt.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 187 449) sind die hochmolekularen Monobromfettsäuren, wie Brombehensäure und Bromstearinsäure, die durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf Eruca- und Ölsäure entstehen, ebenso wie die entsprechenden Jodverbindungen wegen ihrer geringen Haltbarkeit und des unangenehmen Geschmackes für die Verwendung als Heilmittel wenig geeignet. Dagegen bilden sie mit den alkalischen Erden ebenfalls beständige, geruchlose und geschmacklose Salze, die therapeutisch benutzt werden sollen. — Zur Herstellung von monobrombehensaurem Calcium werden 25 Teile kristallisiertes Chlorcalcium in 120 Teilen Alkohol warm gelöst und in die Flüssigkeit gasförmiges Ammoniak im Überschuß eingeleitet, wobei Chlorammonium ausfällt; man fügt dann noch 130 Teile 92prozentigen Alkohol zu, kühlt auf gewöhnliche Temperatur ab und läßt unter fortwährendem starken Rühren in dünnem Strahle eine Lösung von 40 Teilen Monobrombehensäure, die aus Erucasäure durch Anlagerung von Bromwasserstoff gewonnen wird, in 120 Teile Alkohol einfließen. Das Calciumsalz scheidet sich als farbloser, dicker Niederschlag ab, der scharf abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wird; dann verreibt man ihn mit kaltem Wasser, saugt ab und wäscht mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion. Zum Schluß wird das Salz abermals mit Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es bildet ein farbloses, in Wasser und Alkohol fast unlösliches Pulver. Das Salz hat den der Formel $(C_{22}H_{42}BrO_2)_2Ca$ entsprechenden Bromgehalt. Dasselbe Salz entsteht durch Umsetzung von monobrombehensaurem Alkali mit Kalksalzen in wässeriger Lösung. Zu dem Zweck wird die Mondbrombehensäure in sehr verdünnter Natronlauge (etwa $^1/_{50}$ normal) durch Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur gelöst und diese Flüssigkeit allmählich unter starkem Umrühren mit einer verdünnten Lösung von Chlorcalcium, dessen Menge der Natronlauge entspricht, versetzt. Das Calciumsalz fällt dabei als farbloser Niederschlag aus, der filtriert, erst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Um das Salz durch direkte Absättigung der Säure mit der Base herzustellen, wird die Monobrombehensäure mit der 100fachen Menge einer gesättigten Lösung von Calciumhydroxyd mehrere Tage kräftig geschüttelt. Da die Masse noch etwas unveränderte Säure enthält, so wird sie mit Alkohol zum Schmelzen erhitzt, sorgfältig mit der Flüssigkeit durchgerührt und abgekühlt, wobei das Salz wieder erstarrt. Nach Abgießen des Alkohols bildet es eine pulverige, leicht zerreibliche Masse, die abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Verfahren zur Darstellung von Monojodbehensäure der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 186 214)

besteht darin, daß man auf Monobrombehensäure, die aus Erucasäure durch Anlagerung von Bromwasserstoff entsteht, Jodmetalle einwirken läßt. 300 Teile Monobrombehensäure, 500 Teile Eisessig und 300 Teile Jodnatrium werden bei etwas erhöhter Temperatur längere Zeit kräftig geschüttelt. Die Reaktionsmasse wird darauf mit Wasser versetzt, das ausgeschiedene Öl in Äther aufgenonmen, die ätherische Lösung mit schwefliger Säure entfärbt und bis zum Verschwinden der Jodreaktion mit Wasser gewaschen. Nach dem Verdunsten des Äthers erhält man die Monojodbehensäure als eine reinweiße Masse. An Stelle von Jodnatrium können auch andere Jodmetalle und an Stelle von Eisessig andere Lösungs- oder Verdünnungsmittel angewendet werden.

Verfahren zur Darstellung von Methylencitronensäuredihalogeniden derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 186 659) besteht darin, daß man Fünffachhalogenphosphor auf Methylencitronensäure oder ihre Salze einwirken läßt. 204 Teile Methylencitronensäure werden mit 420 Teilen Phosphorpentachlorid gemischt. Die Masse verflüssigt sich unter Erwärmung und Entweichen von Salzsäuregas. Nach Beendigung der Reaktion destilliert man entweder das entstandene Phosphoroxychlorid ab und kristallisiert den Rückstand aus Benzol und Ligroin um, oder man gießt das flüssige Reaktionsprodukt auf Eis. Das sich bald in festem Zustande ausscheidende Chlorid wird abgepreßt und aus Benzol oder Chloroform unter Zusatz von Ligroin umkristallisiert. Es hat folgende Konstitution:



und bildet in reinem Zustande dicke säulenförmige, farb- und geruchlose Kristalle vom F. P. 74 bis 75°. — Oder 248 Teile neutrales methylencitronensaures Natrium werden langsam und unter Kühlung in 500 Teile gepulvertes Phosphorpentachlorid eingetragen und die Reaktionsmasse dann, wie vorhin beschrieben, weiter verarbeitet. Das Chlorid kann auch in der Weise isoliert werden, daß man nach dem Abdestillieren des Phosphoroxychlorids unter vermindertem Druck den Rückstand in Petroläther gießt, wobei das Chlorid mit den oben angegebenen Eigenschaften ausfällt. — Oder 204 Teile Methylencitronensäure werden mit 862 Teilen Phosphorpentabromid auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles gelöst ist. Man destilliert darauf das Phosphoroxybromid im luftverdünnten Raume ab und gießt den Rückstand in Petroläther, wobei das Methylencitronensäuredibromid als Öl ausfällt, das beim Abkühlen zu einer zähen Masse erstarrt. Mit Wasser zersetzt es sich sehr leicht in die freie Säure und Bromwasserstoff.

Verfahren zur Darstellung von hochmolekularen Monojodfettsäuren aus Ölsäure, Elaïdinsäure, Erucasäure und

Brassidinsäure durch Einwirkung von Jodwasserstoff der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 180 087) ist dadurch gekennzeichnet, daß man phosphorfreien Jodwasserstoff verwendet. 20 Teile Erucasäure werden mit einer bei niedriger Temperatur gesättigten Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig, die 10 bis 11 Teile Jodwasserstoff, also etwas mehr als die berechnete Menge enthält, im geschlossenen Rohr unter fortwährendem Schütteln einige Tage auf 60° bis 70° erhitzt. Die ungesättigte Säure löst sich nur zum kleineren Teil, addiert aber trotzdem den Jodwasserstoff verhältnismäßig leicht und rasch. Nach beendigtem Erhitzen wird die Masse mit viel Wasser versetzt, die kleinen Mengen freien Jods durch schweflige Säure reduziert und die gesamte Flüssigkeit in Eis abgekühlt; dabei erstarrt die Jodbehensäure und läßt sich leicht filtrieren. Um geringe Mengen noch anhaftenden Jods zu entfernen, wird sie in Äther gelöst, mit sehr verdünnter schwefliger Säure durchgeschüttelt und die ätherische Lösung verdunstet. Dabei bleibt die Jodbehensäure als fast farblose feste Masse zurück. Sie hat die Zusammensetzung einer Jodbehensäure und schmilzt schon unter Bluttemperatur. Sie ist phosphorfrei und kann sowohl direkt wie in Form einiger Salze als Heilmittel Verwendung finden. — Monojodstearinsäure wird in der gleichen Weise wie das vorhergehende Produkt aus Ölsäure gewonnen, nur ist es zweckmäßig, hier entsprechend dem geringeren Molekulargewicht der Ölsäure die Menge des Jodwasserstoffes etwas größer zu wählen. Die so gewonnene Monojodstearinsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur ein schwach gelbliches Öl, das sowohl selbst als auch in Form seiner Salze als jodhaltiges Heilmittel Verwendung finden kann. In ähnlicher Weise geht das Verfahren auch mit Brassidinsäure und Elaïdinsäure.

Verfahren zur Darstellung von Monobromfettsäuren der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 186 740) besteht darin, daß man auf ungesättigte Fettsäuren Brommetalle in Gegenwart von solchen Säuren einwirken läßt, welche befähigt sind aus Brommetallen Bromwasserstoff frei zu machen. — 100 Teile Erucasäure, 50 Teile Bromkalium, 18 Teile konzentrierte Schwefelsäure und 100 Teile Eisessig werden bei etwas erhöhter Temperatur längere Zeit geschüttelt. Die Reaktionsmasse wird mit Wasser verdünnt, das ausgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mehrmals mit Wasser gewaschen. Nach dem Verdunsten des Äthers bleibt die Monobrombehensäure als weiße Masse zurück. — Oder 100 Teile Ölsäure, 45 Teile Bromnatrium und 150 Teile eines 10proz. Chlorwasserstoff enthaltenden Eisessigs werden bei etwas erhöhter Temperatur einige Zeit geschüttelt. Die Aufarbeitung der Reaktionsmasse erfolgt wie vorhin. Die so gewonnene Monobromstearinsäure stellt ein gelbliches Öl dar. Das Verfahren verläuft in analoger Weise, wenn man von anderen ungesättigten Fettsäuren ausgeht. — An Stelle der Bromalkalien lassen sich auch andere Brommetalle verwenden. Ebenso können andere Säuren, die aus Brommetallen Bromwasserstoff frei machen, be-

nutzt werden. Der Eisessig kann natürlich auch durch andere geeignete Verdünnungsmittel ersetzt werden.

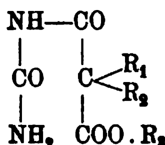
Verfahren zur Darstellung von Alkylestern der hochmolekularen Monojodfettsäuren derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 188434) besteht darin, daß man hochmolekulare Monojodfettsäuren mit esterifizierenden Mitteln behandelt. 5 Teile Jodbehensäure werden mit 15 Teilen absolutem Alkohol und 1 Teil konzentrierter Schwefelsäure 4 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Das Gemisch wird dann in viel Wasser gegossen und das abgeschiedene Öl mit Petroläther aufgenommen. Zur Entfernung etwa noch vorhandener freier Säure wird dann die Petrolätherlösung mit verdünnter Kaliumcarbonatlösung durchgeschüttelt, mit Wasser mehrmals gewaschen, der Petroläther verdampft und die hinterbleibende hellgelbe ölige Flüssigkeit im Vakuum bei 100° getrocknet. Der Ester kristallisiert beim Abkühlen auf 0°. Er kann durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Petroläther unter jedesmaliger guter Abkühlung in reinem Zustand in Form von weißen, etwas glänzenden Kriställchen erhalten werden. Schmelzpunkt 29°. Jodgehalt 25,6 Proz. Er ist fast geruch- und geschmacklos. — Ebenso wird der Methylester der Jodbehensäure bei Anwendung von Methylalkohol gewonnen. Er besitzt ganz ähnliche Eigenschaften. — Zur Darstellung des Äthylesters der Jodstearinsäure verfährt man wie vorhin angegeben unter Benutzung von Jodstearinsäure. Der Ester ist ein hellgelbes Öl von schwach obstartigem Geruch. Die Jodstearinsäure wurde durch Anlagerung von Jodwasserstoff an reinste Kahlbaumsche Ölsäure erhalten. — Das Verfahren verläuft in analoger Weise bei Verwendung von anderen hochmolekularen Jodfettsäuren, wie z. B. der durch die Einwirkung von Jodnatrium auf α-Brompalmitinsäure erhältlichen α-Jodpalmitinsäure. Der Äthylester dieser Säure stellt ein schwach rötlichgelb gefärbtes Öl von eigenartigem Geruch dar. — Selbstverständlich kann man auch andere Esterifizierungsmethoden anwenden.

Verfahren zur Darstellung von leicht löslichen Silberverbindungen der Nucleinsäuren und deren Formaldehydderivate der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 188435) besteht darin, daß man die durch die Einwirkung von Silberverbindungen auf Nucleinsäuren, deren Formaldehyderivate oder die Salze dieser Verbindungen in wässeriger Lösung erhältlichen unlöslichen Silberverbindungen mit wasserlöslichen Neutralsalzen behandelt, worauf die in Lösung gegangenen Silberverbindungen der Nucleinsäuren oder deren Formaldehydderivate durch Ausfällen mit Alkohol oder durch Eindampfen der wässerigen Lösung im Vakuum abgeschieden werden können. — 100 Teile nucleinsaures Natrium aus Hefe werden in 300 Teilen Wasser gelöst und unter Umrühren mit einer Lösung von 40 Teilen Silbernitrat in Wasser versetzt. Es entsteht ein dicker Brei, zu welchem man nach und nach so lange eine gesättigte Kochsalzlösung hinzugibt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Dieselbe

wird dann mit Alkohol gefällt, der Niederschlag mehrmals mit Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das neue Produkt bildet ein gelblichweißes, in Wasser mit gelblichbrauner Farbe leicht lösliches Pulver, welches etwa 22 bis 23 Proz. Silber enthält. Es ist unlöslich in Äther und Benzol. — Oder 50 Teile nucleinsaures Natrium aus Thymus werden in 150 Teilen Wasser gelöst und mit einer Lösung von 19,5 Teilen Silbernitrat in 60 Teilen Wasser versetzt. Zu dem entstandenen Brei gibt man langsam eine wässerige Natriumacetatlösung, bis wieder Klärung erfolgt ist, und verarbeitet die so erhaltene Lösung wie vorhin angegeben.

Verfahren zur Darstellung leicht löslicher und beständiger Doppelverbindungen des Thioharnstoffs mit Silbersalzen der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 193 661) ist dadurch gekennzeichnet, daß auf 1 At. Silber 5 bis 10 Mol. Thioharnstoff zur Anwendung gelangen. 143 Teile Chlorsilber und 380 Teile Thioharnstoff werden in 1000 Teilen Wasser warm gelöst und die so erhaltene Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der kristallinische Rückstand wird darauf in wenig absolutem Alkohol gelöst und die Lösung unter Umrühren abgekühlt. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt und an der Luft getrocknet. Die neue Verbindung der Formel ($AgCl + 5 CH_4N_2S$) ist in Wasser sehr leicht löslich und löst sich auch in wenig absolutem Alkohol in der Wärme auf. — Statt 5 Mol. Thioharnstoff kann man auch noch einen größeren Überschuß zur Anwendung bringen, ohne daß sich dadurch an dem Wesen des Verfahrens etwas ändert. Es werden dabei nur Produkte mit entsprechend geringerem Silbergehalt, aber sonst gleichen Eigenschaften erhalten. Es ist jedoch nicht zweckmäßig über 10 Mol. Thioharnstoff hinauszugehen, da dabei der Silbergehalt unter 10 Proz. sinkt. — Oder 170 Teile Silbernitrat und 532 Teile Thioharnstoff werden in 1500 Teilen Wasser gelöst und die Lösung vorsichtig eingedampft. Hierbei scheidet sich die neue Verbindung aus. Sie ist in Wasser leicht löslich. Das Verfahren verläuft in analoger Weise bei Verwendung anderer Silbersalze.

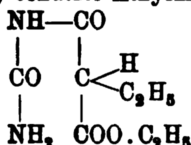
Verfahren zur Darstellung von 2.4.6-Trioxypyrimidin und dessen 5-Mono- und Dialkylderivaten von C. F. Boehringer & Söhne (D. R. P. Nr. 193 447) besteht darin, daß man Estersäureureide der Malonsäure bez. der Mono- oder Dialkylmalonsäuren der allgemeinen Formel



(R_1 und R_2 = Wasserstoff oder Alkyl, R_3 = Alkyl)

mit alkalischen Mitteln bei Gegenwart oder Abwesenheit von Wasser behandelt. Das als Ausgangsmaterial dienende Malonestersäureureid wird durch Einwirkung von Malonestersäurechlorid auf mindestens

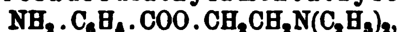
2 Mol. Harnstoff und Trennung des Reaktionsgemisches mit Wasser erhalten. Das Ureid kristallisiert in schönen Prismen vom Fp. 128° und ist leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in kaltem Wasser, Äther, Benzol, Ligroin. — 2,7 k des Ureids werden mit 8 *l* Natronlauge (doppelt normal) und 5 *l* Wasser übergossen. Die alkalische Reaktion verschwindet rasch, und es setzt sich schwerlösliches barbitursaures Natron zu Boden, das mit Salzsäure reine Barbitursäure ergibt. — Das zur Darstellung von 5-Monoäthyl-2.4.6-trioxypyrimidin (Äthylbarbitursäure) benutzte Äthylmalonestersäureureid



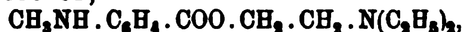
wird aus Äthylmalonsäurechlorid und Harnstoff gewonnen. Es schmilzt bei 133° und zeigt ungefähr die Löslichkeitsverhältnisse des Malonestersäureureids; nur ist es in Wasser etwas schwerer löslich. 2 k des Ureids werden mit 10 *l* Sodalösung (normal) übergossen. Beim Erwärmen entwickelt sich Kohlensäure, und das Ureid geht in Lösung, aus der mit Salzsäure reine Monoäthylbarbitursäure vom Fp. 191° gefällt wird. — Zur Gewinnung von Diäthylbarbitursäure kann man gleich gut Diäthylmalonmethylestersäureureid und Diäthylmalonäthylestersäureureid verwenden. Beide werden aus den entsprechenden Estersäurechloriden und Harnstoff erhalten. Ihr chemisches und physikalisches Verhalten ist sehr ähnlich. Die Löslichkeit in Wasser ist gering. 2,2 k Diäthylmalonäthylestersäureureid werden mit 20 *l* konz. wässerigem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur gut durchgemischt. Nach 1 Stunde ist eine Lösung entstanden, die nach Abdunsten des überschüssigen Ammoniaks und Ansäuern reine Diäthylbarbitursäure von Fp. 188° (unkorr.) liefert. — Oder 2,16 k Diäthylmalonmethylestersäureureid werden mit 5 k kristallisiertem Trinatriumphosphat und 20 *l* Wasser bei gewöhnlicher Temperatur gut verrührt. Nach 2 Stunden ist alles Ureid in Lösung gegangen, und man kann mittels Salzsäure 1,7 k reine Diäthylbarbitursäure ausfällen.

Aminobenbenzoesäurealkaminester, welche wegen ihrer anästhesierenden Wirkung wertvoll sind, kann man nach Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D.R.P. Nr. 180 291) herstellen, indem man p-Aminobenzoesäure oder deren N-Alkylderivate, an deren Stelle man auch die entsprechenden Anhydride oder Chloride verwenden kann, mit Alkaminen verestert. (Vgl. J. 1906, 103.) Es werden z. B. 2 Teile Oxäthylpiperidin und 3 Teile p-Aminobenzoesäure unter Kühlung in 10 Teile konzentrierter Schwefelsäure eingetragen und bis zur Lösung gerührt. Man erwärmt das Gemenge dann einige Stunden auf 90 bis 100°, gießt nach dem Erkalten in Eiswasser und versetzt die Flüssigkeit mit Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaktion, worauf man den gebildeten Oxäthylpiperidinester der p-Aminobenzoesäure mit

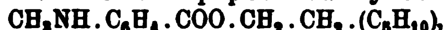
Äther extrahiert. Die erhaltene Base wird zur Reinigung in das Chlorhydrat übergeführt und letzteres aus Alkohol umkristallisiert; man erhält es dann in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 213°. Die daraus abgeschiedene Base kristallisiert aus Ligroin in Nädelchen und schmilzt bei 90°. — Eine Lösung von p-Dimethylaminobenzoylchlorid in Benzol, dargestellt durch Einwirkung von Phosgen auf Dimethylanilin oder von PCl_3 oder PCl_5 auf p-Aminobenzoesäure, wird mit 1 Mol. Oxäthylpiperidin versetzt. Diese Lösung wird einige Zeit am Rückflußkühler gekocht und dann das Benzol abdestilliert. Die zurückbleibende Reaktionsmasse wird mit Wasser ausgezogen und ungelöste Dimethylaminobenzoesäure abfiltriert; nach dem Übersättigen mit Alkali wird dann die Base mit Äther ausgeschüttelt; das erhaltene Öl wird durch Neutralisieren mit verdünnter Salzsäure in Lösung gebracht und die filtrierte Lösung zur Kristallisation eingedampft. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man das Salz rein; in Wasser ist es leicht löslich mit neutraler Reaktion; es schmilzt bei 205°. In analoger Weise gewinnt man andere Alkaminester, die sich von der p-Aminobenzoesäure ableiten, z. B.: *p-Aminobenzoesäurediäthylaminoäthylester*,


$NH_2 . C_6H_4 . COO . CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$,

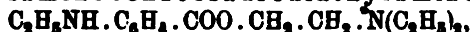
der bei 51° schmilzt; sein Chlorhydrat bildet farblose Kristalle, die bei 156° schmelzen; *p-Monomethylaminobenzoesäurediäthylaminoäthylelster*,


$CH_3NH . C_6H_4 . COO . CH_2 . CH_2 . N(C_2H_5)_2$,

ein Öl, das in Alkohol und Äther sehr leicht löslich ist; sein Monochlorhydrat scheidet sich aus Alkohol-Ätherlösung ab, es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und schmilzt bei 106 bis 109°; — *p-Monomethylaminobenzoesäurepiperidoäthylester*,


$CH_3NH . C_6H_4 . COO . CH_2 . CH_2 . (C_5H_{10})N$,

ein Öl, in Alkohol und Äther sehr leicht löslich; das in Wasser und Alkohol leicht lösliche Monochlorhydrat schmilzt bei 145 bis 147°; — *p-Monoäthylaminobenzoesäurediäthylaminoäthylester*,


$C_2H_5NH . C_6H_4 . COO . CH_2 . CH_2 . N(C_2H_5)_2$,

ein in Alkohol und Äther lösliches Öl, dessen Monochlorhydrat sich in Wasser und Alkohol leicht löst und das bei 119 bis 121° schmilzt.

Herstellung von Aminobenzoesäurealkaminester. Die *Farbwerke* vorm. *Meister Lucius & Brüning* (D. R. P. Nr. 180 292) haben gefunden, daß man die wegen ihres *Anästhesierungsvermögens* wertvollen Aminoalkohol- oder Alkaminester der p-Aminobenzoesäure, anstatt aus den p-Nitrobenzoesäurealkaminestern (vgl. Pat. 179 627, J. 1906, 102) auch aus p-Azobenzoesäurealkaminestern durch Reduktion herstellen kann. — 1 Teil *p-Azobenzoylpiperidoäthanol* wird in 10 Teilen konzentrierter Salzsäure gelöst und zu der 40 bis 50° warmen Flüssigkeit eine konzentrierte, stark salzsaure Lösung von 2 Teilen Zinnchlorür zugegeben, wodurch alsbald Entfärbung der zuerst orangerot gefärbten Lösung eintritt. Nachdem man noch kurze Zeit auf 50 bis 60° erwärmt hat, verdünnt man mit Wasser und fällt

das Zinn mit Schwefelwasserstoff. Das Filtrat vom Schwefelzinn wird mit Soda übersättigt und die zunächst ölig abgeschiedene Base mit Äther aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt der p-Aminobenzoeester des Oxäthylpiperidins als bald erstarrendes Öl. Aus Ligroin umkristallisiert bildet er farblose Nädelchen vom Schmelzpunkt 90°. Mit einem Molekül Salzsäure bildet der Ester ein neutral reagierendes, in Wasser sehr leicht lösliches Salz vom Schmelzpunkt 213°. In gleicher Weise werden andere p-Aminobenzoesäureaminoalkoholester, z. B. p-Aminobenzoyldiäthylaminoäthanol, gewonnen, das bei 58 bis 60° schmilzt. Es bildet ein mit neutraler Reaktion in Wasser lösliches Chlorhydrat, das bei 156° schmilzt.

Darstellung von Benzoesäurealkaminestern. Die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 190 688) haben gefunden, daß man die Benzoesäurealkaminester (die Benzoesäureester von Alkylaminoalkoholen), die durch ihr Anästhesierungsvermögen therapeutisch wertvoll sind, darstellen kann, indem man auf Benzoesäureester von halogensubstituierten Alkoholen sekundäre aliphatische Amine einwirken läßt. Es werden z. B. 185 Teile Benzoesäurechloräthylester und 146 Teile Diäthylamin 12 Stunden auf 100 bis 120° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit Äther versetzt und das abgeschiedene Diäthylaminchlorhydrat abfiltriert. Durch Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure entzieht man der ätherischen Lösung den Diäthylaminoäthanolester, wobei etwa unveränderter Chloräthylester in Äther gelöst bleibt. Aus der salzsauren Lösung scheidet man den Diäthylaminoäthanolester mittels Kaliumcarbonat ab und nimmt ihn mit Äther auf. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers hinterbleibt das Benzoyldiäthylaminoäthanol als Öl, das bei 132° unter 5 mm Druck siedet. Das Chlorhydrat, dargestellt durch Neutralisieren der Base mit alkoholischer Salzsäure, bildet farblose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Kristalle. Aus Alkohol-Äther kristallisiert bildet es Nadeln, die bei 124° schmelzen. — Verwendet man an Stelle des Diäthylamins die äquivalente Menge Dimethylamin und läßt dieses in Benzollösung auf den Benzoesäurechloräthylester einwirken, so entsteht das Benzoyldimethylaminoäthanol, ein nichtkristallisierendes Öl. Das Chlorhydrat dieser Base kristallisiert aus Aceton in glänzenden Nadeln, die bei 148° schmelzen und in Wasser wie Alkohol leicht löslich sind. — Oder man erhitzt 185 Teile Benzoylchloräthanol mit 314 Teilen Diisoamylamin und gewinnt das Benzoyldiisoamylaminoäthanol als dickes, nichtkristallisierendes Öl. Diese Base bildet ein schwer lösliches saures Oxalat, das aus Alkohol in feinen, bei 158° schmelzenden Nädelchen kristallisiert; das Chlorhydrat der Base ist in Wasser, Alkohol, Aceton leicht löslich und kristallisiert aus Essigäther-Ligroin in feinen Nädelchen, die bei 107 bis 108° schmelzen.

Darstellung von Benzoylalkylaminoalkoholen. Die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 187 209) haben gefunden, daß man die Benzoesäureester der Alkyl-

aminoalkohole, die durch ihr Anästhesierungsvermögen therapeutisch wertvoll sind, darstellen kann, indem man Benzoesäureester mit einem Alkamin erhitzt. Es können sowohl Alkyl- wie Arylester Verwendung finden. — 3 Teile Benzoesäuremethylester und 7 Teile Diäthylaminoäthanol werden 10 bis 20 Stunden im Ölbade bis zum Kochen erhitzt; hierauf destilliert man im Vakuum das überschüssige Diäthylaminoäthanol und etwa unveränderten Benzoesäuremethylester ab. Das zurückbleibende Reaktionsprodukt wird in Äther gelöst und dieser Lösung der entstandene Alkaminester mittels verdünnter Salzäure entzogen. Nach dem Übersättigen mit Alkali nimmt man den Diäthylaminoäthanolester mit dem Äther auf, trocknet und destilliert die nach dem Abdampfen des Äthers zurückbleibende Base im Vakuum, um den Benzoesäurediäthylaminoäthanolester rein zu erhalten. Er bildet ein farbloses Öl, das bei 132° und 5 mm destilliert. Das Chlorhydrat, dargestellt durch Neutralisieren des Benzoyldiäthylaminoäthanols mit alkoholischer Salzsäure und Verdampfen des Alkohols bleibt als Kristallmasse zurück. Durch Umkristallisieren aus Ätheralkohol erhält man es in schönen Nadeln vom Schmelzpunkt 124°, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. — Oder 1 Teil Benzoesäurephenylester und 2 Teile Dimethylaminoäthanol werden 10 bis 12 Stunden auf 170 bis 180° erhitzt. Hierauf destilliert man im Vakuum unverändertes Dimethylaminoäthanol und das abgespaltene Phenol ab. Der Rückstand wird in Äther gelöst und die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt. Aus der erhaltenen salzsauren Lösung scheidet man das Benzoyldimethylaminoäthanol mittels Kaliumcarbonat ab und nimmt es mit Äther auf. Nachdem man noch durch Waschen mit verdünnter Natronlauge geringe Mengen Phenol entfernt hat, trocknet man die ätherische Lösung mit Potasche und erhält nach dem Abdestillieren des Äthers das Benzoyldimethylaminoäthanol als nicht kristallisierendes Öl. Durch Destillation im Vakuum kann es gereinigt werden. Sein Chlorhydrat ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Aus Aceton kristallisiert es in schönen, glänzenden Nadeln, die bei 148° schmelzen.

Verfahren zur Darstellung von Alkaminestern der Salicylsäure der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 188571) besteht darin, daß man 1. Salicylsäure mit Alkaminen verestert, 2. Salicylsäureester von Chlorhydrinen mit Alkylaminen umsetzt, 3. Salicylide mit Alkaminen umsetzt. — Ein Gemisch von 120 g Salicylsäure und 70 g Diäthylaminoäthanol wird mit trockenem Salzsäuregas gesättigt und dann bei 115 bis 120° während 50 Stunden Salzsäuregas eingeleitet. Nach Erkalten wird in Wasser gelöst, mit Soda alkalisch gemacht, mit Äther ausgeschüttelt und der Äther abdestilliert, wobei der Ester als fast farbloses Öl zurückbleibt. Zur völligen Reinigung kann der Ester in sein Chlorhydrat verwandelt werden, welches durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung erhalten wird und sich durch Umkristallisieren aus Aceton als weiße Kristallmasse vom Schmelzpunkt 146° gewinnen läßt. — Das

stearinsaure Salz, erhalten durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen des Esters mit Stearinsäure, bildet eine stearinähnliche halbfeste Kristallmasse, die bei 30 bis 40° zu einer Masse von salbenartiger Konsistenz zusammensintert. — Oder 40 Teile des durch längeres Erhitzen von Salicylsäure mit Glykolchlorhydrin und wenig Schwefelsäure erhaltenen Salicylsäureglykolchlorhydrinesters werden mit 50 Teilen Diäthylamin 17 Stunden gelinde gekocht, dann mit Wasser verdünnt, mit 15 Teilen calc. Soda versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Nach Abdestillieren des Äthers bleibt ein hellbräunliches Öl zurück, das sich nach Reinigung durch das Chlorhydrat als mit dem wie oben dargestellten Salicylsäurediäthylaminoäthanolester identisch erweist. Ein Gemisch von 80 g Salicylsäure und 51,6 g Oxäthylpiperidin wird mit trockenem Salzsäuregas gesättigt und dann bei 115 bis 120° während 50 Stunden trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Nach Erkalten wird in Wasser gelöst, mit Soda alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Leitet man in die ätherische Lösung trockenes Salzsäuregas ein, so fällt das Chlorhydrat des Salicylsäureoxäthylpiperidylesters als weißer Kristallbrei aus. Durch Umkristallisieren aus Aceton erhält man das Chlorhydrat in reiner Form vom Schmelzpunkt 174°. — Die neuen Ester sind dadurch wertvoll, daß ihnen einerseits die Salicylsäurewirkung, andererseits zugleich eine anästhesierende Wirkung innewohnt.

Darstellung von Aminozimtsäurealkaminestern. Dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 187 593) haben gefunden, daß man Aminozimtsäureester der Alkamine darstellen kann, a) indem man die Nitrozimtsäureester der Alkamine der Reduktion unterwirft; b) indem man Aminozimtsäuren und Alkamine mittels Salzsäure oder Schwefelsäure verestert; c) indem man auf Aminozimtsäureester Alkamine in der Wärme einwirken läßt; d) indem man Aminozimtsäureester von halogensubstituierten Alkoholen mit sekundären Aminen behandelt. — Die neuen Alkaminester sind wertvoll durch ihr hervorragendes Anästhesierungsvermögen, welches dasjenige der Aminobenzoesäurealkaminester mehrfach übertrifft. — 2 Teile p-Nitrozimtsäurechlorid werden in der fünffachen Menge Benzol gelöst, allmählich mit 1 Teil Diäthylaminoäthanol versetzt. Nach beendeter Selbsterwärmung wird das Gemenge noch etwa 5 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht. Hierauf wird das Benzol abdestilliert und der Rückstand mit warmem Wasser ausgezogen. Aus der filtrierten Lösung gewinnt man den p-Nitrozimtsäurediäthylaminoäthanolester durch Übersättigen mit Alkali als rasch kristallisierendes Öl. Er bildet nach dem Umlösen aus Äther rötlichgelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 44°. Sein Chlorhydrat bildet hellbräunliche Kriställchen, die in Wasser leicht löslich sind. Die wässerige Lösung reagiert neutral. — 1 Teil p-Nitrozimtsäurediäthylaminoäthanolesterchlorhydrat wird in 2 Teilen Wasser gelöst und mit 2 Teilen konzentrierter Salzsäure versetzt. Man trägt nun unter Rühren bei 50 bis 60° einen Teil granuliertes Zinn ein und läßt dabei die Temperatur 60° nicht übersteigen. Nach beendeter

Reduktion verdünnt man mit lauwarmem Wasser und entzinnt die erhaltene Lösung mit Schwefelwasserstoff. Aus dem Filtrat vom Schwefelzinn fällt man die neue Base durch Ammoniak als Kristallmehl aus. Der p-Aminozimtsäurediäthylaminoäthanolester bildet, aus Benzol umkristallisiert, blaßgelbe Spieße vom Schmelzpunkt 89°. — Oder 1 Teil p-Aminozimtsäuremethylester und 2 Teile Diäthylaminoäthanol werden 10 bis 12 Stunden im Ölbad auf 170 bis 180° erhitzt; hierauf destilliert man im Vakuum das überschüssige Diäthylaminoäthanol ab. Der Rückstand wird in wenig Alkohol aufgenommen und mit verdünnter Salzsäure genau neutralisiert. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird etwa noch vorhandener, unveränderter p-Aminozimtsäuremethylester durch Abfiltrieren und Ausschütteln mit Äther entfernt. Aus der erhaltenen salzsauren Lösung verjagt man den gelösten Äther und Alkohol durch Abdampfen, dann fällt man den entstandenen p-Aminozimtsäurealkaminester durch Übersättigen mit Ammoniak kristallinisch aus. Er besitzt die oben angegebenen Eigenschaften. — p-Nitrocinnamoylchloräthanol, erhalten durch Einwirkung von p-Nitrozimtsäurechlorid auf Äthylenchlorhydrin, wird in Eisessig suspendiert durch Rühren mit einer konzentrierten salzsauren Zinnchlorürlösung reduziert. Man verdünnt dann mit einer genügenden Menge lauwarmen Wassers, bis das ausgeschiedene Zinndoppelsalz gelöst ist und fällt das gelöste Zinn mit Schwefelwasserstoff. Das Filtrat vom Schwefelzinn wird mit Alkali übersättigt und mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers erhält man den p-Aminozimtsäurechloräthylester als bald kristallisierendes Öl. 23 Teile p-Aminozimtsäurechloräthylester und 15 Teile Diäthylamin werden 10 Stunden im geschlossenen Gefäß auf 110° erhitzt. Das erhaltene Reaktionsprodukt wird mit Wasser ausgezogen, um das entstandene salzsaure Diäthylamin zu entfernen. Beim Neutralisieren mit Salzsäure geht dann der p-Aminozimtsäurediäthylaminoäthanolester in Lösung; er wird durch Übersättigen mit Ammoniak kristallinisch gefällt. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol schmilzt er bei 89°. — 2 Teile m-Nitrozimtsäurechlorid werden mit der mehrfachen Menge trockenen Benzols und 1 Teil Diäthylaminoäthanol am Rückflußkühler gekocht. Es bildet sich so der m-Nitrozimtsäurediäthylaminoäthanolester; um ihn zu isolieren, kann man das Benzol abdestillieren und den Rückstand mit verdünnter Salzsäure aufnehmen. Die salzsaure Lösung fällt man mit Ammoniak und nimmt die Fällung in Äther auf. Zur Entfernung von Diäthylaminoäthanol wird die ätherische Lösung mit Wasser ausgeschüttelt. Die getrocknete ätherische Lösung hinterläßt dann nach Abdestillieren des Äthers den Nitroalkaminester als Öl. Derselbe Ester wird auch durch Erhitzen von m-Nitrozimtsäuremethylester mit Diäthylaminoäthanol auf 170 bis 180° erhalten. Man erhält den Nitroester in Form des Chlorhydrats, indem man ihn in Alkohol löst und alkoholische Salzsäure zugibt; aus Alkohol kristallisiert bildet das Chlorhydrat Blättchen, die bei 165° schmelzen und leicht in Wasser löslich sind. — 1 Teil des Chlorhydrats wird mit 2,5 Teilen konzentrierter Salzsäure versetzt und

1,3 Teile Zinn allmählich eingetragen. Man hält die Temperatur unterhalb 60° und verdünnt nach vollendeter Reduktion mit Wasser, entzinnt mit Schwefelwasserstoff und scheidet aus der Lösung den Aminoalkaminester durch Potasche als Öl ab. Die ätherische Lösung des Esters fluoresciert grünblau. Das salzsaure Salz des m-Aminozimtsäurediäthylaminoäthanolesters kristallisiert aus absoluter alkoholischer Lösung, wenn dieser ein Äquivalent Chlorwasserstoff zugefügt wird. Aus Alkoholäther kristallisiert bildet es schwach gelbliche Blättchen, die in Wasser sehr leicht löslich sind und bei 143° schmelzen. — Oder 3 Teile m-Aminozimtsäure werden unter Kühlung in 20 Teile konzentrierte Schwefelsäure (66° Bé.) eingetragen und gerührt, bis Lösung erfolgt ist, sodann 2,3 Teile Diäthylaminoäthanol unter Kühlung zugegeben und etwa 24 Stunden auf 100 bis 110° erwärmt. Die erkaltete Lösung wird mit Eiswasser verdünnt und mit Ammoniak im Überschuß zur Abscheidung des Alkaminesters versetzt.

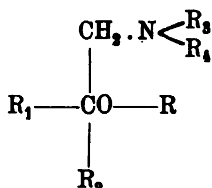
Verfahren zur Darstellung von 4-Antipyryldimethylamin der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 184850) besteht darin, daß man Antipyrylcyanmethylamin oder dessen durch Aufnahme von Wasser entstehende Umwandlungsprodukte methyliert und aus den Methylderivaten durch Erhitzen mit Säuren Kohlensäure abspaltet. Eine Lösung von 600 g 4-Antipyrylamin (= 4-Amino-1-phenyl-2.3-dimethyl-5-pyrazolon) in 600 g Wasser wird mit 228 g Formaldehyd 40proz. vermischt, worauf sich das Methylenantipyrylamin ölig abscheidet. Nach einstündigem Stehen gießt man die wässerige Lösung ab und löst den öligen Anteil in 765 g Natriumbisulfitlösung von 43 Proz. unter gelindem Erwärmen. Dann werden 210 g gepulvertes Cyankalium 98proz. zugegeben und die erhaltene Lösung eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Dabei scheidet sich auf der Salzlösung eine ölige Schicht ab, die beim Erkalten kristallisiert. Nach dem Erkalten gießt man die wässerige Lösung ab und kristallisiert das ausgeschiedene Antipyrylcyanmethylamin aus Benzol um. Es bildet farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 112°, leicht löslich in heißem Wasser und Benzol, sowie in kaltem Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Äther. — Durch längeres Kochen mit Wasser oder beim Stehen mit konzentrierter Salzsäure geht das Antipyrylcyanmethylamin durch Aufnahme von Wasser in Antipyrylaminoacetamid über. Diese Verbindung ist in Benzol erheblich schwerer löslich als das Nitril; sie kann durch Umkristallisieren aus Alkohol oder viel Wasser gereinigt werden und bildet farblose Prismen vom Schmelzpunkt 194°. In verdünnten Säuren ist das Amid leicht löslich. — Antipyrylaminoacetamid und Antipyrylcyanmethylamin gehen beide beim Kochen mit Salzsäure in die über 300° schmelzende, als Betaïn bezeichnete Verbindung über; sie ist in allen organischen Lösungsmitteln schwer löslich, aus Alkohol wird sie in glänzenden Nädelchen kristallisiert erhalten. — 120 g Antipyrylcyanmethylamin, 120 g Methylalkohol und 71 g Jodmethyl werden eine Stunde im geschlossenen

Gefäß auf 80° erhitzt. Hierauf wird der Methylalkohol abdestilliert, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Soda stark alkalisch gemacht. Das ausgeschiedene Öl wird mit Äther aufgenommen und der Äther abdestilliert; der Rückstand erstarrt beim Stehen oder Reiben mit dem Glasstab kristallinisch. Durch Umkristallisieren aus Äther wird das Antipyrylcyandimethylamin rein erhalten. Farblose Kriställchen, die bei 75° schmelzen. In kaltem Wasser, in Äther und Ligroin ist die Verbindung schwer löslich, leichter in heißem Wasser, in Alkohol, Benzol und Chloroform. — In analoger Weise entsteht das Antipyrylmethylaminoacetamid aus Antipyrylaminoacetamid, das, aus Benzol kristallisiert, Blättchen vom Schmelzpunkt 158 bis 159° bildet; es ist in kaltem Wasser und in Chloroform leicht löslich, dagegen schwer löslich in kaltem Benzol, Äther oder Ligroin. Dieselbe Verbindung wird auch erhalten, wenn man Antipyrylcyandimethylamin mit verdünnter Salzsäure erwärmt. — Beim Methylieren des Betaïn bedarf es wegen dessen Schwerlöslichkeit einer längeren Reaktionsdauer. Die entstehende Antipyrylmethylaminoessigsäure ist in Wasser sehr leicht löslich, ihr Natriumsalz ist in Chloroform löslich und sehr hygroskopisch. — Zum Zwecke einer Umwandlung dieser Verbindungen in 4-Antipyrylimethylamin verfährt man beispielsweise wie folgt: Man erhitzt Antipyrylcyandimethylamin mit der fünffachen Menge 10proz. Salzsäure 10 bis 12 Stunden auf 140 bis 150°, versetzt sodann die salzsaure Lösung mit überschüssigem Ätznatron und nimmt das Antipyryldimethylamin mit Benzol auf. — Antipyrylmethylaminoessigsaures Natrium wird mit 6 Teilen einer 7proz. Schwefelsäure 10 Stunden auf 140 bis 150° erhitzt. Nach dem Übersättigen der erhaltenen Lösung mit konzentrierter Natronlauge kann das Antipyryldimethylamin mit Benzol aufgenommen werden.

Verfahren zur Darstellung von aromatischen Äthanolaminen der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 193 634) besteht darin, daß man die Cyanhydrine aromatischer Aldehyde und Ketone unter sorgfältiger Kühlung sowie unter Vermeidung größerer Mengen freier Säure mit Natriumamalgam und verdünnten Säuren reduziert. In eine Lösung von 10 Teilen Mandelsäurenitril in 150 Teilen verdünntem Alkohol trägt man unter Rühren und Abkühlen 400 Teile 4proz. Natriumamalgam allmählich ein, indem man durch gleichzeitiges Zutröpfeln von verdünnter Essigsäure die Flüssigkeit möglichst neutral hält. Nach beendeter Reduktion wird der Alkohol verdampft und die angesäuerte Flüssigkeit zur Entfernung von Verunreinigungen mit Äther ausgeschüttelt. Durch überschüssige konzentrierte Natronlauge wird dann das entstandene Phenyläthanolamin ölig abgeschieden und mit Äther aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt die Base als farbloses Öl, das nach einigem Stehen kristallinisch erstarrt. Das Chlorhydrat des Phenyläthanolamins bildet farblose, in Wasser leicht mit neutraler Reaktion lösliche Kristalle, die bei 176 bis 177° schmelzen. Das Pikrat schmilzt bei 153 bis 154°.

— 1 Teil Protocatechualdehydcyanhydrin wird in 20 Teilen verdünntem Alkohol gelöst. Zu dieser Lösung gibt man unter guter Kühlung und Umrühren 30 Teile 4proz. Natriumamalgam in kleinen Portionen; gleichzeitig sorgt man durch fortwährendes Zutröpfeln von verdünnter Salzsäure dafür, daß die Flüssigkeit möglichst neutral bleibt. Die vom Quecksilber getrennte Lösung wird durch Abdampfen im Vakuum konzentriert und, nachdem nichtbasische Produkte durch Ausschütteln mit Äther entfernt sind, das entstandene o-Dioxyphenyläthanolamin mit Ammoniak gefällt. Nach einigem Stehen saugt man die Base ab und wäscht sie mit Wasser, Alkohol und Äther aus. Die neuen Verbindungen bilden therapeutisch verwertbare Substanzen.

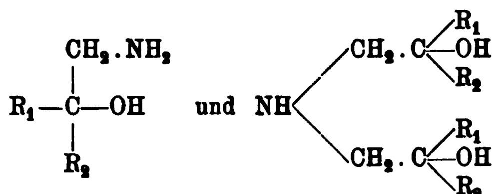
Verfahren zur Darstellung von Aminoalkylestern von J. D. Riedel, A.-G. (D. R. P. Nr. 181 175) ist dadurch gekennzeichnet, daß man zur Darstellung diacidylierter Verbindungen der Formel



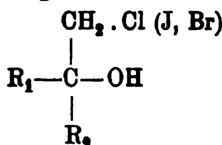
(R = Acidyl; R_1 = Alkyl, Aryl oder Aralkyl; R_2 und R_3 desgl.; R_4 = Acidyl) anstatt der gemäß dem Hauptpatent 169 787 (J. 1906, 106) zu verwendenden Aminoalkohole mit tertiärer Aminogruppe nunmehr die entsprechenden Aminoalkohole mit sekundärer Aminogruppe der Behandlung mit acidylierenden Mitteln unterwirft. — Man nimmt beispielsweise 120 g Chlorhydrin und 350 g Monomethylamin in 25proz. Alkohollösung. Die Masse wird im Druckkessel 1 Tag lang auf 125° erhitzt. Dann wird das überschüssige Methylamin ausgetrieben und ferner eine Neutralisierung mittels verdünnter Salzsäure vorgenommen, wonach im Vakuum abdestilliert wird. Die Flüssigkeit wird mit Ätznatron gesättigt. Ein Teil der Base trennt sich dabei ab. Nun wird der übrig bleibende Teil mittels Chloroform oder Äther ausgelaugt. Alsdann wird die Base im Vakuum fraktioniert, nachdem die chloroformhaltige Lösung mittels trockenen Natriumcarbonats getrocknet und das Chloroform oder der Äther verdampft wurde. Fast das ganze Einwirkungsprodukt destilliert bei 80° und 52 mm Druck. Es ergibt sich nur eine sehr geringe Menge Rückstand, und die Ausbeute beträgt 70 g. — Zur Darstellung des Divalerylderivats der sekundären Base wird die Base (110 g) in eine Flasche mit breitem Hals zusammen mit einer geringen Menge einer 40proz. Ätznatronlösung eingeführt, dann setzt man unter stetigem Rühren 150 g Valerylchlorid und 1300 g 10proz. Natronlauge tropfenweise zu. Nachdem das Valerylchlorid reagiert hat, wird das Öl, welches sich abgetrennt bez. ausgeschieden hat, mittels Chloroform ausgelaugt bez. extrahiert. Die chloroformhaltige Lösung

wird nun mit Natronlösung, dann mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen; ferner wird die Masse getrocknet und schließlich verdampft. Der aus dem Divalerylderivat gebildete Rückstand siedet im Vakuum bei 162° und 26 mm Druck. Die Ausbeute beträgt 132 g. Das Divalerylderivat ist eine nur einen schwachen Geruch besitzende Flüssigkeit, die in Wasser unslöslich, in konzentrierten Säuren dagegen löslich ist. Die erhaltenen Produkte, welche sowohl einen ester- wie auch einen säureamidartigen Charakter haben, besitzen für medizinische Zwecke wertvolle antipyretische und hypnotische Eigenschaften. Dieses ist dem Umstande zuzuschreiben, daß die esterartigen Körper nebst analgesierenden Eigenschaften antipyretische Eigenschaften haben, während Säureamide im allgemeinen hypnotisch und beruhigend auf den menschlichen Körper wirken.

Darstellung von Aminoalkoholen. Nach J. D. Riedel, A.-G. (D. R. P. Nr. 189481) wird das Verfahren des Pat. 169746 (J. 1906, 105) dahin geändert, daß man zur Darstellung von Aminoalkoholen der Zusammensetzung:



(R_1 = Alkyl oder Aryl oder Aralkyl; R_2 desgleichen) an Stelle der primären oder sekundären aliphatischen Amine Ammoniak auf Halogenhydrine der Zusammensetzung:



einwirken läßt. Es werden z. B. 200 g Chlorhydrin im Druckkessel mit 1 k einer konzentrierten Ammoniaklösung während eines Tages bei 125° erhitzt. Das überschüssige Ammoniak wird durch Sieden ausgetrieben und dann der Rückstand mit 20proz. Salzsäure stark angesäuert. Die saure Lösung wird nun im Vakuum bis auf ein geringes Volumen eingedampft. Nun extrahiert man die filtrierte Flüssigkeit mit etwas Äther, welcher alle nichtbasischen sekundären Produkte entfernt. Schließlich behandelt man die saure Flüssigkeit mit überschüssigem Ätznatron und sättigt sie mit trockenem Natriumcarbonat ab. Ein Teil der basischen Produkte trennt sich ab und der übrige Teil wird mittels Chloroforms ausgeschieden. Die chloroformhaltige Lösung, der man die ursprünglich ausgeschiedene Base hinzusetzt, wird jetzt mit etwas ausgeglühtem Natriumsulfat versetzt und dann verdampft. Alsdann wird der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Eine erste Base destilliert bei 75 bis

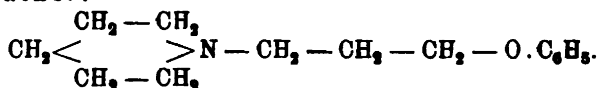
80° unter 30 mm Druck ab, dann steigt die vom Thermometer angezeigte Temperatur schnell und eine zweite Base destilliert bei 145° unter 30 mm Druck ab. Der Rückstand ist nicht nennenswert. — Die primäre Base — Aminodimethyläthylcarbinol —, welche bei 75 bis 80° zuerst abdestilliert, wird in einer Ausbeute von 80 g erhalten. Sie gibt ein kristallinisches, hygroskopisches Chlorhydrat, welches aus Aceton umkristallisiert werden kann. Die freie Base ist viscos bez. klebrig, ziemlich dickflüssig und in Wasser in allen Verhältnissen löslich. Ihr Divalerylderivat siedet bei 190° unter 32 mm Druck. Das Produkt ist kristallinisch und schmilzt, aus Petroläther umkristallisiert, bei 50°. Das Dibromvalerylderivat schmilzt bei 74° und scheidet sich in feinen Nadeln aus einer Lösung in Petroläther ab. — Die bei 145° abdestillierende sekundäre Base (Iminobisdimethyläthylcarbinol) ist sehr dickflüssig und in Wasser unlöslich. Ihr nicht hygroskopisches Chlorhydrat ist in Wasser weniger löslich und kristallisiert aus Aceton in breiten, einen Perlmutterglanz aufweisenden Blättchen aus, die bei 144° schmelzen.

Verfahren zur Darstellung neutraler Salze des o-Oxychinolins mit mehrbasisch anorganischen oder mit organischen Säuren von Fritzsche & Cp. (D. R. P. Nr. 187 943) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die entsprechenden molekularen Mengen von o-Oxychinolin und der betreffenden Säure mit einem Lösungsmittel wie Alkohol, Äther oder Wasser unterhalb der Verdampfungstemperatur des betreffenden Lösungsmittels und in einem solchen Verhältnis zusammenbringt, daß sich die neutralen Salze aus der Lösung unmittelbar abscheiden. — Zur Herstellung von neutralem o-Oxychinolinsulfat werden 10,6 Teile Schwefelsäure von 65,5° Bé., 29 Teile o-Oxychinolin und 100 Teile Alkohol von 96 Proz. zusammengegeben und bis zur Abscheidung des o-Oxychinolinsulfats sich selbst überlassen. Das Salz wird abfiltriert und bei nicht zu hoher Temperatur getrocknet. Das neutrale o-Oychinolinsulfat von der Zusammensetzung $(C_9H_7NO)_2H_2SO_4$ ist ein prachtvoll gelbes kristallinisches Pulver, welches in Wasser sehr leicht, in Alkohol etwas schwerer löslich und in absolutem Äther gänzlich unlöslich ist. Es hat einen Schmelzpunkt von 177,5°. — 12,0 Teile Phosphorsäure von 60° Bé., 55 Teile o-Oxychinolin und 200 Teile Alkohol von 96 Proz. werden zusammengegeben und wie das entsprechende Sulfat weiter verarbeitet. Das neutrale o-Oxychinolinphosphat von der Zusammensetzung $(C_9H_7NO)_3H_3PO_4$ ist ein gelbes kristallinisches Pulver, welches in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich, in Äther unlöslich ist. Sein Schmelzpunkt liegt bei 184°. — 11,8 Teile Bernsteinsäure, 29 Teile o-Oxychinolin werden in 100 Teilen Äther (oder auch Alkohol) gelöst und wie oben weiter behandelt. Das neutrale o-Oxychinolinsuccinat $(C_9H_7NO)_2 . C_4H_6O_4$ zeigt dasselbe Verhalten gegen Lösungsmittel wie das Sulfat und Phosphat. Sein Schmelzpunkt liegt bei 138°. — 45 Teile 8-Oxychinolin-7-sulfosäure und 29 Teile o-Oxychinolin werden mit 2500 Teilen Wasser bei 75° so lange digeriert, bis

eine vollständige Lösung eingetreten ist. Beim Erkalten scheidet sich das Produkt in prachtvoll atlasglänzenden Nadeln ab, welche bei niedriger Temperatur getrocknet werden. Das o-oxychinolinsulfosaure Salz von der Formel $(C_9H_7NO).C_9H_6.NO.SO_3H$ ist in Wasser schwerer, in Alkohol leichter löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei etwa 300°. — Die neuen Salze besitzen infolge des einen labilen Oxychinolin-Moleküls wertvolle physiologisch, biologisch und therapeutisch verwendbare Eigenschaften und sollen in Medizin und Technik als Antiseptika und Antizymotika Anwendung finden.

Verfahren zur Darstellung einer o-Oxychinolinsulfosäure von F. Fritzsche & Cp. (D. R. P. Nr. 187869) besteht darin, daß man Schwefelsäure von 66° Bé. auf o-Oxychinolin bei einer wenig über dessen Schmelzpunkt liegenden Temperatur einwirken läßt. — 5 k o-Oxychinolin werden geschmolzen und in 20 k Schwefelsäure von 66° Bé. unter Rühren eingetragen; dabei steigt die Temperatur auf etwa 90°. Die Masse bleibt etwa 3 Tage stehen, wobei sie durch Aufbewahrung an einem warmen Orte gegen zu schnelle Abkühlung geschützt wird. Alsdann ist die Bildung der Sulfosäure beendet. Das Reaktionsgemisch wird darauf in 100 bis 150 *l* Wasser eingetragen; hierbei fällt die Sulfosäure als feines hellgelbes Pulver aus. Dieses wird gewaschen, abgepreßt, getrocknet und zerrieben. Die neue Oxychinolinsulfosäure unterscheidet sich von den bekannten Sulfosäuren durch ihren bei 310 bis 313° liegenden Schmelzpunkt. — Das Kaliumsalz $C_9H_5N(OH)SO_3K$ wird erhalten, indem man molekulare Mengen der Säure und Kali zusammen löst; dasselbe ist leicht löslich in Wasser. Auf analoge Weise erhält man z. B. das Natrium-, Barium- und Eisensalz. — Das durch Umsetzung des Natriumsalzes mit Silbernitrat darstellbare Silbersalz $C_9H_5N(OH)SO_3Ag$ ist ein unlösliches, hellgelbes, verhältnismäßig leichtes und lockeres Pulver, welches bei Gegenwart in Fäulnis übergegangener Stoffe Silber abscheidet. Die o-Oxychinolinsulfosäure und ihre Salze sollen zu medizinischen, hygienischen und kosmetischen Zwecken Verwendung finden.

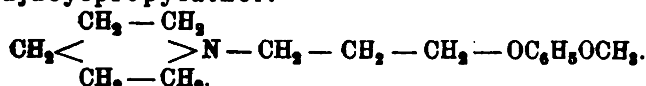
Verfahren zur Darstellung von Aminoäthern primärer Alkohole der allgemeinen Formel $Y:N-(CH_2)_x-O.R$ (worin Y ein zweiwertiges oder zwei einwertige Radikale, R Aryl oder substituiertes Aryl, x eine beliebige Zahl bedeutet), von E. Merck (D. R. P. Nr. 184968), besteht darin, daß man Halogenkohlenwasserstoffalkyläther der allgemeinen Formel Halogen $-(CH_2)_x-O.R$ mit sekundären Aminen in Wechselwirkung bringt. Z. B. Piperido-γ-phenylpropyläther:



$$CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>N-CH_2-CH_2-CH_2-O.C_6H_5.$$

20 Teile Brom-γ-propylphenyläther (Ber. 1891, 2631) werden mit 16 Teilen Piperidin versetzt. Es tritt allmähliche Erwärmung unter Abscheidung einer weißen Kristallmasse von bromwasserstoffsaurem

Piperidin ein. Zur Beendigung der Reaktion wird das Gemisch noch ½ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, nach dem Erkalten in Alkohol gelöst und die alkoholische Lösung noch eine Stunde unter Rückflußkühlung gekocht. Aus der mit Wasser versetzten alkoholischen Lösung wird der Aminoäther mit Äther ausgezogen, über Kali getrocknet und destilliert. Siedepunkt 150° bei 10 mm Druck. — Der Aminoäther ist ein wasserhelles Öl, das sich sehr leicht in verdünnten Säuren löst. Das Chlorhydrat fällt als weiße Kristallmasse vom Schmelzpunkt 178° beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Aminoäthers. Das Chlorhydrat löst sich sehr leicht in Wasser, die wässerige Lösung reagiert neutral und wirkt stark anästhesierend. — Piperido-γ-guajacylpropyläther:



$$CH_2 < \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix} > N - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OC_6H_5OCH_3.$$

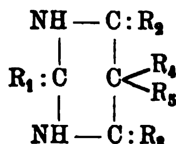
Der als Ausgangsmaterial dienende Brom-γ-guajacylpropyläther wurde dargestellt, indem in der Vorschrift für den Brom-γ-phenylpropyläther (Ber. 1891, 2631) das Phenol durch die äquivalente Menge Guajacol ersetzt wurde. Der Brom-γ-guajacylpropyläther ist ein wasserklares Öl vom Siedepunkt 151 bis 152° bei 11 mm Druck. — Der Brom-γ-propylguajacyläther wird mit Piperidin zur Reaktion gebracht. Der entstandene Piperido-γ-guajacylpropyläther ist ein wasserhelles Öl vom Siedepunkt 170 bis 173° bei 10 mm Druck, das sich in verdünnten Säuren löst. Das Chlorhydrat (Schmelzpunkt 156 bis 157°) ist leicht löslich in Wasser. Die wässerige Lösung reagiert neutral und wirkt stark anästhesierend.

Darstellung von Pyrimidinderivaten. Die Firma E. Merck (D. R. P. Nr. 180 119) ändert das Verfahren des Pat. 158 591 (J. 1905, 85) dahin, daß man an Stelle von Dicyandiamid hier Guanylharnstoff mit Dialkylmalonylhaloiden, Dialkylcyanessigestern oder Dialkylmalonitrilen bei Gegenwart alkalischer Mittel oder ohne einen derartigen Zusatz kondensiert. — Es werden z. B. 13,8 k (1 Mol.) salzsaurer Guanylharnstoff mit 17 k (1 Mol.) Diäthylcyanessigester und einer Lösung von 6,9 k (3 At.) Natrium in 150 *l* Alkohol bei 100° 7 Stunden lang gerührt. Das Filtrat von dem ausgeschiedenen Kochsalz wird von Alkohol befreit, in Wasser aufgenommen und mit Essigsäure neutralisiert. Der Niederschlag wird ausgeschleudert und mit Wasser gewaschen. Das Kondensationsprodukt löst sich in Säuren und Alkalien. In Wasser, Alkohol, Äther ist es sehr wenig löslich. Es zersetzt sich oberhalb 300°. Beim Kochen mit Säuren liefert es Diäthylbarbitursäure. — Oder 20 k (1½ Mol.) salzsaurer Guanylharnstoff werden in 30 *l* Alkohol suspendiert und mit einer Lösung von 3,5 k (1½ At.) Natrium in 75 *l* absoluten Alkohols ½ Stunde lang gerührt. Dann wird vom Kochsalz abfiltriert und die Lösung des freien Guanylharnstoffes mit 12,2 k (1 Mol.) Diäthylmalonitril 7 Stunden lang auf 100° erhitzt. Das Kondensationsprodukt scheidet sich dann ab; es wird abgesaugt und gewaschen.

Das Kondensationsprodukt ist eine starke Base, ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig löslich in Äther. Es schmilzt unter Zersetzung bei 230 bis 232°. Durch Hydrolyse entsteht daraus ebenfalls Diäthylbarbitursäure. — 10 g Guanylharnstoff aus dem salzsauren Salz mit Silberoxyd und Eindampfen der Lösung im Vakuum hergestellt, wird mit 6 g Diäthylmalonylchlorid 3 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Entfernen von unverändert gebliebenem Säurechlorid durch Ausschütteln mit Äther werden die Salze mit Wasser ausgelaugt. Der Rückstand wird in kaltem, verdünntem Ammoniak gelöst und nach Filtration der Flüssigkeit das Ammoniak fortgekocht oder durch Essigsäure abgestumpft. Das Pyrimidinderivat scheidet sich in feinen, harten Nadeln ab, welche sich oberhalb 300° zersetzen. Die Substanz ist löslich in Alkali, Ammoniak und Mineralsäuren. — Es können an Stelle der Diäthylderivate mit gleichem Erfolge höhere und niedere homologe Dialkylderivate, z. B. Methylpropylcyanessigester o. dgl., Verwendung finden. Auch können andere geeignete Kondensationsmittel, z. B. Natriumamid, Alkalimetalle u. s. w., benutzt werden.

Zur Darstellung von Dialkylthiodioxypyrimidinen erweitert die Firma E. Merck (D. R. P. Nr. 182 762) das Verfahren des Hauptpat. 146 949 (J. 1903, 90) dahin, daß man zur Darstellung von 5-Dialkyl-2-thio-4.6-dioxypyrimidinen den Harnstoff durch Thioharnstoff ersetzt. — 7,6 k Thioharnstoff werden mit 19,7 k Diäthylmalonylchlorid 15 Stunden auf 100° erhitzt. Die gelb gefärbte zähe Masse wird in verdünntem Ammoniak gelöst, von Verunreinigungen durch Filtration befreit und aus dem Filtrat durch Zusatz von Essigsäure das 5-Diäthyl-2-thio-4.6-dioxypyrimidin gefällt. — Löst man dieses in Natronlauge und gibt Kaliumpermanganatlösung hinzu, so tritt schon in der Kälte rasche Oxydation ein. Wenn die Rotfärbung nicht mehr rasch verschwindet, wird vom Braunstein abfiltriert und durch Ansäuern des Filtrates die Diäthylbarbitursäure erhalten. — 7,6 k Thioharnstoff werden mit 22,5 k Dipropylmalonylchlorid 15 Stunden auf 100° erhitzt. Durch Lösen in Ammoniak und Fällung mit Essigsäure wird das 5-Dipropyl-2-thio-4.6-dioxypyrimidin als gelbliche, in Wasser schwer lösliche Kristallmasse erhalten. Durch einstündiges Kochen mit Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. wird es zu Dipropylbarbitursäure oxydiert, welche nach dem Umkristallisieren aus Wasser oder Alkohol bei 145° (korr.) schmilzt.

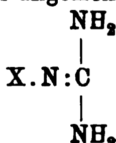
Verfahren zur Darstellung von Pyrimidinderivaten der allgemeinen Formel:



durch Kondensation von Harnstoff, Thioharnstoff, Guanidin oder deren Derivaten bez. Substitutionsprodukten mit Malonsäureestern, Malonamin-

säureestern, Cyanessigestern, Malonitrilen oder den Mono- und Dialkylderivaten dieser Malonsäureabkömmlinge, von E. Merck (D. R. P. Nr. 185963), ist dadurch gekennzeichnet, daß man als Kondensationsmittel Alkali- oder Erdalkalimetallverbindungen des Acetylens verwendet. — Es werden z. B. 13 Teile Cyanessigester zu einem Gemisch von 6 Teilen Harnstoff und 5 Teilen Natriumcarbid in 50 Teilen Xylol hinzugefügt. Sogleich beginnt lebhafte Reaktion; wenn diese nachläßt, wird die Kondensation durch vierstündiges Erwärmen auf 100° beendet. Nach dem Verdünnen mit Äther wird filtriert und der mit Äther gewaschene Niederschlag in Wasser gelöst. Aus der mit Tierkohle entfärbten Lösung fällt Essigsäure die 4-Iminobarbitursäure als farblosen kristallinischen Niederschlag, der das bekannte Verhalten gegen Säuren und Alkalien zeigt und mit Nitrit und Essigsäure die charakteristische rote Isonitrosoverbindung liefert. — 21,5 Teile Dialkylmalonester werden unter Zugabe von Xylol mit einem Gemische von 6 Teilen Harnstoff und 5 Teilen Natriumcarbid verrührt. Die Reaktion beginnt langsam, wird aber bald sehr lebhaft; wenn sie beendet ist, wird filtriert, der Niederschlag in Eiswasser gelöst, die Lösung mit Tierkohle entfärbt und mit Salzsäure angesäuert. Es erfolgt alsdann Fällung von Diäthylbarbitursäure, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser den Schmelzpunkt 191° zeigt.

Verfahren zur Darstellung von 2-Alkylimino-pyrimidinen von E. Merck (D. R. P. Nr. 186456) besteht darin, daß man Guanidinderivate der allgemeinen Formel:



(X = Alkyl [Alphyl oder Aryl]) mit oder ohne Zusatz alkalischer Kondensationsmittel mit Malonylhaloiden, Malonaminsäureestern, Cyanessigestern oder den Mono- und Dialkylderivaten dieser Malonsäureabkömmlinge kondensiert. — Es werden z. B. 20 Teile salpetersaures Phenylguanidin mit 12 Teilen Cyanessigester und 3,5 Teilen Natrium in 80 Teilen Alkohol 7 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach Neutralisation mit Essigsäure wird der Alkohol verdampft und das Reaktionsprodukt mit Wasser verrührt, abgesaugt, in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Ammoniak wieder gefällt. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol oder Aceton schmilzt das so erhaltene 2-Phenylimino-4-imino-6-oxypyrimidin bei 244°; es ist löslich in starken Säuren und Alkalien. — 7 Teile salpetersaures Methylguanidin werden mit 8,5 Teilen Diäthylcyanessigester und einer Lösung von 1,8 Teilen Natrium in 40 Teilen Alkohol 4 Stunden unter Rühren im geschlossenen Gefäß auf 105° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird wie im ersten Beispiel isoliert. Das so gewonnene 2-Methylimino-4-imino-5-diäthyl-6-oxypyrimidin bildet kleine glänzende Prismen, die bei 265° unter Gasentwickelung schmelzen; es ist leicht löslich in

Säuren und Ätzalkalien, schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — Schüttelt man eine Lösung von 7 Teilen Diäthylmalonylchlorid in 150 Teilen Chlorkohlenstoff mit 15 Teilen Phenylguanidin, welches aus dem Nitrat der Base und Kaliumäthylat bereitet werden kann, zuletzt unter Erwärmen auf 100° während 4 Stunden, so enthält die Lösung als Reaktionsprodukt das 2-Phenylimino-5-diäthyl-4.6-dioxypyrimidin. Dieses wird in verdünnter Natronlauge aufgenommen, mit Essigsäure gefällt, nochmals in verdünntem Ammoniak gelöst und mit Essigsäure gefällt und dann aus Methylalkohol umkristallisiert. Das so erhaltene 2-Phenyl-imino-5-diäthyl-4.6-dioxypyrimidin schmilzt bei 253°. Es bildet feine Nadeln, die auch in Äthylalkohol schwer löslich sind.

Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren von E. Merck (D. R. P. Nr. 183857) besteht darin, daß Harnstoffderivate der allgemeinen Formel $NH_2 — CO — NH — CO — X$, worin X bedeutet NH_2 oder O.Alkyl, mit Dialkylderivaten der Malonester kondensiert werden. — Es werden z. B. 13,2 g frisch getrockneter, gepulverter Allophansäureester mit 21,6 g Diäthylmalonester und einer Lösung von 7 g Natrium in 160 cc Alkohol 5 Stunden auf 105° erhitzt. Das ausgeschiedene Natriumsalz wird mit Salzsäure zerlegt und aus Wasser umkristallisiert. Die so erhaltene Diäthylbarbitursäure muß noch einmal aus verdünntem Alkohol umkristallisiert werden. — Ersetzt man im vorstehenden Beispiel den Allophanester durch die äquivalente Menge Biuret, so erhält man in gleicher Weise ebenfalls die Diäthylbarbitursäure, bei Verwendung von Dipropylmalonsäureester die Dipropylbarbitursäure.

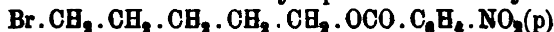
Verfahren zur Darstellung von Carbonsäurehalogenalkylestern der allgemeinen Formel:



$$\text{Halogen}\,(CH_2)_x.O.CO.R$$

(worin x eine beliebige Zahl und R einen substituierten oder nichtsubstituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet) durch Umsetzung der Salze von Carbonsäuren der allgemeinen Formel (HO)CO.R mit Dihalogeniden der allgemeinen Formel Halogen.$(CH_2)_x$.Halogen, von E. Merck (D. R. P. Nr. 192035), ist dadurch gekennzeichnet, daß man die erwähnten Ausgangsstoffe ohne Lösungsmittel und unter Ausschluß von Wasser bei Temperaturen über 100° derart in Wechselwirkung bringt, daß die Dihalogenverbindungen im Überschuß vorhanden sind. — Für Brom-γ-propylbenzoylester, $Br.CH_2.CH_2.CH_2.O.CO.C_6H_5$ werden 200 Teile Trimethylenbromid mit 50 Teilen gepulvertem benzoesaurem Natrium vermischt und 3 Stunden auf 170 bis 180° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird nach dem Erkalten mit Wasser versetzt und das abgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wird zur Entfernung geringer Mengen nicht umgesetzten benzoesauren Natriums mit Alkali ausgeschüttelt. Das Öl wird über Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert. Der Brom-γ-propylbenzoylester ist ein farbloses Öl vom Siedepunkt 147 bis 149° bei 6 mm Druck, das sich beim Stehenlassen wenig gelb färbt. Der Ester ist in Alkohol, Äther, Benzol

und Chloroform leicht löslich, in Wasser unlöslich. — Oder 100 Teile Dibrompentan werden mit 25 Teilen p-nitrobenzoesaurem Natrium 3 Stunden im Ölbade auf 150° erwärmt. Nach dem Erkalten wird das Öl in Petroläther aufgenommen und von Bromnatrium abgesaugt. Die Petrolätherlösung wird getrocknet, abdestilliert und der Rückstand vom überschüssigen Dibrompentan durch Fraktionierung im Vakuum befreit. Der zurückbleibende Brom-*ε*-amyl-p-nitrobenzoylester



$Br.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.OCO.C_6H_4.NO_2(p)$

wird aus Petroläther umkristallisiert und bildet schwachgrüngelblich gefärbte Kristallnadeln vom Schmelzpunkt 45 bis 46°. Diese sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Petroläther. — Oder 100 Teile Dibrompentan werden mit 25 Teilen salicylsaurem Natrium 3 bis 4 Stunden unter gutem Umrühren auf 150 bis 160° erwärmt. Von abgeschiedenem Bromnatrium wird abgesaugt und das Öl fraktioniert. Bei 4 mm Druck und 95 bis 100° geht das überschüssig angewandte Dibrompentan über, während der Brom-*ε*-amylsalicylsäureester $Br.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.OCO.C_6H_4(OH)(o)$ bei 3 mm Druck und 193° siedet. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in organischen Solventien, wie Alkohol, Äther u. s. w.

Verfahren zur Darstellung von 3-Methyl- und 1.3-Dimethyl-4-amino-2.6-dioxypyrimidin aus Cyanacetylmethyl- bez. Cyanacetyldimethylharnstoff mittels alkalischer Mittel von P. Höring (D. R. P. Nr. 182 559) ist dadurch gekennzeichnet, daß man als solche Mittel derart schwach alkalisch reagierende Alkalisalze in Gegenwart von Wasser verwendet, daß das sich bildende Pyrimidinderivat als solches ohne Zusatz von Säure sich abscheidet. — 100 g Cyanacetylmethylharnstoff werden in 2 *l* Wasser heiß gelöst und in die nahe beim Kochen gehaltene Lösung 125 g Dinatriumphosphat ($Na_2HPO_4 + 12\,H_2O$) eingetragen. Nach einigen Minuten beginnt sich das cyclische Isomere in der Hitze abzuscheiden. Man erhitzt noch etwa 10 Minuten, läßt erkalten und saugt den rein erhaltenen cyclischen Harnstoff ab. Die Ausbeute beträgt 70 bis 80 Proz. des angewandten Harnstoffes. — 100 g Cyanacetylmethylharnstoff werden in derselben Weise mit 100 g Borax behandelt. Die Ausscheidung des cyclischen Produkts erfolgt schon nach 1 bis 2 Minuten. — 3,9 g Dimethylcyanacetylharnstoff werden in 18 cc Wasser gelöst und zur heißen Lösung 1,8 g Natriumnitrit hinzugefügt. Die Lösung färbt sich gelb, dann rötlich und es scheidet sich binnen kurzem ein reichlicher Niederschlag ab. Wird nun mit verdünnter Essigsäure angesäuert, so gewinnt man sogleich die bekannte Nitrosoverbindung des cyclischen Cyanacetyldimethylharnstoffes, und zwar 4,5 g.

Das Verfahren zur Darstellung von Verbindungen, die ihrer Zusammensetzung nach Carboxalkyldialkylbarbitursäuren entsprechen, von W. Traube (D. R. P. Nr. 180424), besteht darin, daß man das beim Erhitzen von Dialkylmalonylchloriden mit Urethanen nach dem Verfahren des Hauptpatentes (179 946) ent-

stehende flüssige Reaktionsgemisch, gegebenenfalls nach vorheriger Extraktion mit verdünnten Alkalien und Wiederausfällung mit Säuren, unter stark vermindertem Druck so lange einer fraktionierten Destillation unterwirft, bis ein zähflüssiges Öl übergeht. — Man löst etwa gleiche Teile Urethan und Diäthylmalonsäurechlorid in Xylol und hält die Lösung während einiger Stunden im Sieden. Darauf entzieht man dem Kohlenwasserstoff durch Ausschütteln mit verdünnter Alkalilauge das Reaktionsprodukt und scheidet letzteres aus der alkalischen Lösung durch Säure wieder ab. Das Reaktionsprodukt besteht zum größten Teil aus Diäthylmalonyldiurethan, doch ist in ihm eine gewisse Menge Carboxäthyldiäthylbarbitursäure und gemäß den obigen Auseinandersetzungen jedenfalls auch ein bestimmter Betrag Carboxäthyldiäthylmalonamid enthalten. — Um die Carboxäthyldiäthylbarbitursäure zu gewinnen, destilliert man das Reaktionsprodukt unter stark vermindertem Luftdruck, indem man die zuletzt übergehenden Anteile besonders auffängt. Das so erhaltene äußerst zähflüssige Öl erstarrt allmählich kristallinisch. Durch Umkristallisieren des Rohproduktes aus verdünntem Alkohol erhält man bei 60 bis 65° schmelzende Kristalle, die bei der Analyse auf die Formel $C_{11}H_{16}N_2O_5$ stimmende Zahlen lieferten. Man kann die Verbindung in Diäthylbarbitursäure überführen, wenn man sie für sich oder in Alkohol gelöst mit Natriumalkoholaten oder wenn man sie mit anderen alkalischen Agentien oder auch rauchender Schwefelsäure erhitzt.

Verfahren zur Darstellung eines jodhaltigen Präparates aus 1-Phenyl-2.3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon von G. Nardelli und V. Paolini (D. R. P. Nr. 180120) besteht darin, daß man zu einer wässerigen gesättigten Lösung der freien Base rauchende Jodwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 1,7 setzt, die Flüssigkeit auf dem Wasserbad bis zur Trockene eindampft und den Rückstand mit einem kalten Gemisch aus gleichen Teilen Alkohol und Äther auswäscht.

Verfahren zur Darstellung von 1-Phenyl-2.3-dimethyl-4-sulfamino-5-pyrazolon von E. Scheitlin (D. R. P. Nr. 193632) ist dadurch gekennzeichnet, daß man auf 1-Phenyl-2.3-dimethyl-4-nitroso-5-pyrazolon Natriumbisulfitlösung in der Wärme einwirken läßt und das so erhältliche Natriumsalz des 1-Phenyl-2.3-dimethyl-4-sulfamino-5-pyrazolons durch Mineralsäuren zerlegt. — Die aus 188 Teilen 1-Phenyl-2.3-dimethyl-5-pyrazolon erhaltene Menge 1 Phenyl-2.3-dimethyl-4-nitroso-5-pyrazolon, die man zweckmäßig gar nicht von der Lauge trennt, werden mit 1000 Vol. einer konzentrierten wässerigen Lösung von Natriumbisulfit behandelt; die entstandene Lösung wird gekocht, bis die Entwickelung der schwefligen Säure aufgehört hat und die Flüssigkeit nur noch schwach schwefelgelb gefärbt ist. Hierauf wird die Lösung auf $^1/_3$ bis $^1/_4$ des Volumens eingedampft, je nachdem man bei der Darstellung des 1-Phenyl-2.3-dimethyl-4-nitroso-5-pyrazolons in konzentrierter oder verdünnterer Lösung gearbeitet hat. Nach dem Erkalten trennt man die Flüssigkeit

von dem auskristallisierten Natriumsulfat und versetzt mit 330 Vol. stärkster Salzsäure, wobei auch alles überschüssige Natriumbisulfit zerlegt wird und schweflige Säure entweicht. Nach 24stündigem Stehen trennt man das ausgeschiedene 1-Phenyl-2.3-dimethyl-4-sulfamino-5-pyrazolon von der Mutterlauge durch scharfes Pressen und Waschen mit wenig Wasser und Alkohol. Nach längerem Stehen kristallisiert auch der Rest des Sulfaminopyrazolons aus und kann nachträglich gewonnen werden. Die Säure ist einbasisch, durch Neutralisieren mit Basen oder kohlensauren Salzen lassen sich leicht Salze darstellen.

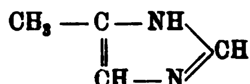
Verfahren zur Darstellung von Carbaminsäureestern der Pyrogallol-1.3-dialkyläther der Baseler chemischen Fabrik (D. R. P. Nr. 181593) besteht darin, daß man die Pyrogalloläther mit Carbaminsäurechlorid behandelt. In eine Lösung von 151 Teilen Pyrogalloldimethyläther in trockenem Äther wird unter Kühlung und gutem Umrühren eine ätherische Lösung von 80 Teilen Carbaminsäurechlorid zugesetzt; nach mehrstündigem Stehenlassen werden die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. So werden weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 148 bis 152° erhalten. Spärlich löslich in kaltem, reichlich löslich in heißem Wasser. Beim Erwärmen mit Alkalien wird aus dem Carbamat der Pyrogalloläther abgespalten.

Verfahren zur Herstellung von Borsäureborneolester der Vereinigten Chininfabriken Zimmer & Cp. (D. R. P. Nr. 188703) besteht darin, daß man Borneol mit Borsäure, Borsäureanhydrid oder einem gemischten Anhydrid von Borsäure und einer organischen Säure erhitzt. — 23,1 Teile Borneol, 3,1 Teile Borsäure und 80,0 Teile Xylol werden so lange zu schwachem Kochen erhitzt, bis kein Wasser mehr entweicht. Sodann destilliert man das Xylol durch Erhitzen des Reaktionsgemisches bis auf 250° ab. Der beim Erkalten fest werdende Rückstand wird fein zerrieben und mit Methylalkohol, in dem der Borneolborsäureester fast unlöslich ist, ausgekocht. Nach dem Auswaschen und Trocknen bildet der Ester ein weißes geschmackloses Pulver, das nur schwach nach Borneol riecht. Er hat die Zusammensetzung $B(OC_{10}H_{17})_3$. In Benzin, Benzol und Äther ist er sehr leicht löslich, fast unlöslich in Äthyl- und Methylalkohol. Bei längerem Stehen mit diesen Alkoholen zersetzt sich der Ester. — 92,4 Teile Borneol, 7,0 Teile fein gepulvertes Borsäureanhydrid und 200 Teile Xylol werden so lange gekocht, bis das Anhydrid völlig gelöst ist und kein Wasser mehr übergeht. Sodann verfährt man wie oben angegeben. — 46,2 Teile Borneol und 18,8 Teile Borsäureessigsäureanhydrid werden geschmolzen und die Schmelze schließlich auf 250° erhitzt, wobei die freiwerdende Essigsäure völlig überdestilliert. Der Schmelzrückstand wird wie oben weiter behandelt.

Verfahren zur Darstellung von Dimenthyldimethylenäther von K. A. Lingner (D. R. P. Nr. 189331) ist dadurch gekennzeichnet, daß man symmetrischen Dihalogenmethyläther auf

Mentholmetallverbindungen einwirken läßt. — 10 g symmetrischer Dichlormethyläther werden in 100 cc Petroläther gelöst und unter Kühlung und Umrühren tropfenweise zu einer mit Natrium gesättigten Lösung von 30 g Menthol in 300 cc Toluol zugegeben. Nachdem die Flüssigkeit sich vollständig geklärt hat, wird mit Sodalösung, dann mit verdünnter Salzsäure und endlich wiederholt mit Wasser gewaschen. Nach Abtreiben von Petroläther und Toluol in der Wärme im Vakuum wird bei 15 mm Druck fraktioniert, wobei zwischen 238 und 242° 25,8 g der Substanz übergehen. — An Stelle des Dichlormethyläthers kann man in dem obigen Beispiel auch z. B. 18 g s-Dibrommethyläther anwenden und sonst in gleicher Weise verfahren. — Der Dimenthyldimethylenäther soll für pharmazeutische Zwecke, z. B. Desinfektionsmittel, Fiebermittel, und als Ausgangsmaterial für andere Verbindungen benutzt werden.

Verfahren zur Darstellung von α-Methylimidazol von F. Knoop und A. Windaus (D. R. P. Nr. 183 588) besteht darin, daß man Ammoniak auf Hexosen in Gegenwart von Metallhydroxyden bei gewöhnlicher Temperatur einwirken läßt. 1 k Glukose, 1,5 k konzentrierte 25proz. Ammoniaklösung und 300 g Zinkhydroxyd werden miteinander vermischt und bei Zimmertemperatur etwa 6 Wochen stehen gelassen, wobei eine Abscheidung von etwa 200 g der Zinkverbindung des α-Methylimidazols:



aus dem Gemenge ausfällt. Aus ihr kann mittels Schwefelwasserstoff das von Gabriel und Pinkus (Ber. deutsch. 1893, 2205) näher beschriebene α-Methylimidazol leicht rein gewonnen werden. — Statt des Zinkhydroxydes lassen sich auch andere Metallhydroxyde, wie Kaliumhydroxyd, Natriumhydroxyd oder Cadmiumhydroxyd verwenden. Glukose kann durch Fructose, Invertzucker, Galaktose, Sorbose und Mannose ersetzt werden. Die Base soll zu synthetischen und pharmakologischen Zwecken Verwendung finden.

Verfahren zur Darstellung von Salicylsäureglycerinester von C. Sorger (D. R. P. Nr. 186 111) besteht darin, daß man Salicylsäure-Methylester oder -Äthylester mit Glycerin mit oder ohne Zusatz einer geringen Menge Ätznatron oder eines Natriumsalzes auf höhere Temperaturen erhitzt. — 100 Teile Salicylsäuremethylester und 120 Teile Glycerin werden mit 0,2 Teilen essigsaurem Natrium allmählich auf 195° erhitzt, wobei eine milchige Flüssigkeit überdestilliert, die aus Wasser und etwas Ester besteht. Bei genannter Temperatur beginnen sich die vorher getrennten Flüssigkeiten zu einer homogenen zu mischen. Es fängt der Alkohol an, überzudestillieren, der ebenfalls wenig Methylester beigemischt enthält. Der Methylalkohol im Destillat kann nach Rektifikation wieder zur Darstellung von Salicylsäuremethylester dienen. Von Beginn der Alkoholdestillation an steigert

man die Temperatur allmählich innerhalb eines Tages auf 220°, bis kein Alkohol mehr überdestilliert. Das ölige Reaktionsprodukt wird zur Isolierung des Glycerinesters in heißes Wasser gegossen. Bei längerem Stehen der Lösung in der Kälte scheidet sich der Ester fast vollständig kristallinisch ab; kann aber auch der wässerigen Lösung durch Äther entzogen werden. Aus Äther umkristallisiert, bildet er feine, weiße Nadeln, deren Eigenschaften mit denen des bekannten Monosalicylsäureglycerinesters übereinstimmen. — 100 Teile Salicylsäureäthylester und 120 Teile Glycerin werden in gleicher Weise behandelt, wobei der Äthylalkohol überdestilliert. Im übrigen kommt das Verfahren dem vorigen gleich.

Verfahren zur Darstellung eines Kondensationsproduktes aus Salicylsäure und den Glycerindichlorhydrinen bez. Epichlorhydrin von M. Lange und C. Sorger (D. R. P. Nr. 184382) besteht darin, daß man auf die zweibasischen Metallsalicylate α- oder β-Glycerindichlorhydrin bez. Epichlorhydrin, zweckmäßig in Gegenwart von überschüssigem Alkali, bei gewöhnlicher Temperatur einwirken läßt. — Es werden z. B. 28 Teile Salicylsäure und 20 Teile Natriumhydroxyd mit 40 Teilen Wasser in Lösung gebracht und mit 13 Teilen α- oder β-Dichlorhydrin versetzt. Man sorgt für gute Mischung und hält auf Zimmertemperatur. Nach einiger Zeit beginnt sich das Natronsalz der neuen Verbindung auszuscheiden und in einigen Tagen ist die Reaktion beendet. Man saugt ab und wäscht das Natronsalz mit Kochsalzlösung oder Alkohol aus. Hierauf löst man das Salz in heißem Wasser, fällt mit verdünnter Mineralsäure das neue Produkt und kristallisiert es aus Wasser um. In vorliegendem Beispiel kann man auch so viel mehr Salicylsäure anwenden, daß das überschüssige Ätznatron zur Bildung von Dinatriumsalicylat verwendet wird.

Verfahren zur Darstellung von Derivaten des Thebains von M. Freund (D. R. P. Nr. 181510) besteht darin, daß man auf Thebain magnesiummetallorganische Verbindungen in ätherischer Lösung einwirken läßt und die so erhältlichen Zwischenprodukte mit Wasser zersetzt. 50 g Brombenzol werden mit 8 g Magnesium und etwa 400 cc absolutem Äther zur Reaktion gebracht und in die erhaltene Lösung 50 g gepulvertes Thebain portionsweise unter Verrühren eingetragen. Die Hauptmenge des neuen Produktes ist in dem halbfesten Bodensatz enthalten, von welchem die ätherische Lösung abgegossen wird. Diese schüttelt man mit verdünnter Säure, am besten Essigsäure, durch und fügt die abgetrennte Lösung zum Bodensatz, den man zuvor mit Wasser zersetzt hat, wobei eine klare Lösung erhalten wird. Aus dieser läßt sich die neue Base in Form ihrer Salze auf verschiedenen Wegen leicht erhalten; entweder fällt man durch Jodkalium unmittelbar das schwer lösliche und gut kristallisierende Jodhydrat ($C_{25}H_{27}NO_3 . HJ$, vom Schmelzpunkt 230 bis 232°) aus, oder man übersättigt zunächst mit Ammoniak, filtriert, extrahiert den Niederschlag mit starkem Alkohol, filtriert nochmals und scheidet aus dem eingeengten Filtrat durch

alkoholische Salzsäure das Chlorhydrat ab ($C_{25}H_{27}NO_3 . HCl + C_2H_6O$, vom Schmelzpunkt 145 bis 147°). Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Das Produkt liefert, mit Ammoniak zersetzt, die freie Base $C_{25}H_{27}NO_3$, welche aus wenig Alkohol in Säulen vom Schmelzpunkt 62 bis 65° erhalten wird. Sie ist in Alkali löslich; das Natriumsalz kann leicht kristallisiert erhalten werden. — Das Bromhydrat, aus Wasser kristallisiert, bildet Tafeln, die bei 190 bis 195° aufschäumen. — Trägt man Thebain (6,2 Teile) in eine aus Benzylchlorid (10,12 Teile), Magnesium (2 Teile) und Äther (50 Teile) bereitete Lösung, so löst sich beim Digerieren fast alles auf. Man zersetzt mit Wasser, fügt dann Salzsäure (spezifisches Gewicht 1,1) hinzu, trennt die salzsaure Schicht vom Äther, fällt durch Ammoniak die neue Base und schüttelt diese in Äther. Beim Verdunsten bleibt dieselbe ölig zurück; durch nochmaliges Aufnehmen in verdünnte Salzsäure und Fällen mit Ammoniak wird sie als fast weißes Pulver erhalten. In reinem Zustande ist sie in verdünntem Alkali mit gelblicher Farbe löslich.

Darstellung von Kotarninphthalat. Knoll & Cp. (D. R. P. Nr. 180 395) ändern das Pat. 175 079 (J. 1906, 111) dahin, daß man an Stelle der Phthalsäure die entsprechende Menge Phthalsäureanhydrid zur Anwendung bringt. 474 Teile Kotarnin und 148 Teile fein gepulvertes Phthalsäureanhydrid werden mit absolutem Äther überschichtet und so lange verrührt oder geschüttelt, bis eine herausgenommene Probe in Wasser leicht und vollkommen löslich ist. Das Produkt wird alsdann abfiltriert und im Vakuum von anhaftendem Äther befreit. — 148 Teile fein gepulvertes Phthalsäureanhydrid werden mit absolutem Äther überschichtet und dann unter beständigem Rühren oder Schütteln portionsweise in dem Maße, als die Umsetzung erfolgt, 237 Teile Kotarnin eingetragen. Sobald eine Probe in Wasser beim Erwärmen klar löslich ist, wird das Produkt abfiltriert.

Darstellung von Sulfosäuren acetylierter Morphine. Knoll & Cp. (D. R. P. Nr. 185 601) ändern das Verfahren des Pat. 175 068 (J. 1906, 111) dahin, daß man Morphin, dessen Monoalkyl-, Mono- bez. Diacyl- oder Alkylacylderivate mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure bei so niedrigen Temperaturen behandelt, daß noch keine Sulfoessigsäure gebildet wird. — Es wird 1 k Morphin in 3 *l* Essigsäureanhydrid gelöst und in diese Lösung eine Mischung von 8 *l* Essigsäureanhydrid und 500 g Schwefelsäure von 100 Proz. mit der Vorsicht eingetragen, daß die Temperatur nicht über 25° steigt. Zur Isolierung gießt man das Reaktionsprodukt in viel Äther, durch welchen die Diacetylmorphinsulfosäure als weißes Pulver mit den oben angeführten Eigenschaften gefällt wird. — An Stelle von Morphin können dessen Alkyl-, Acyl- oder Alkylacylderivate verwendet werden. Die Isolierung erfolgt stets in gleicher Weise.

Verfahren zur Darstellung einer Narkotinsulfosäure von Knoll & Cp. (D. R. P. Nr. 188 054) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Narkotin mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von

Schwefelsäure bei 30° nicht übersteigenden Temperaturen behandelt. 1 k Narkotin wird in ein Gemisch von 10 *l* Essigsäureanhydrid und 1 *l* reiner 100proz. Schwefelsäure, welches mit der Vorsicht hergestellt war, daß die Temperatur nicht über 30° steigt, eingetragen und bis zur Beendigung der Reaktion behandelt. Es ist zweckmäßig, daß auch bei der Reaktion die Temperatur nicht über 30° steigt. Nach dem Abkühlen läßt sich das neue Narkotinderivat mit trockenem Äther als weißes Pulver ausfällen.

Verfahren zur Darstellung von Acetyl-Narkotin von Knoll & Cp. (D. R. P. Nr. 188 055) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Narkotin mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Schwefelsäure in der Wärme behandelt. 1 k Narkotin wird in ein Gemisch von 10 *l* Essigsäureanhydrid mit 1 *l* reiner Schwefelsäure, 100proz., das vorher bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion erwärmt war, eingetragen und etwa 1/4 Stunde bei ungefähr 80° digeriert. Durch Äther läßt sich das neue Derivat ausfällen, das in dieser Form in Wasser leicht löslich ist und aus dieser Lösung durch Ammoniak in schönen Kristallen zur Abscheidung gebracht werden kann. Diese schmelzen, aus Alkohol umkristallisiert, zwischen 159 bis 161°. Sie sind leicht löslich in Säuren, unlöslich in Alkalien, ebenfalls löslich in Alkohol.

Darstellung von Narcein- und Homonarceinderivaten. Knoll & Cp. (D. R. P. Nr. 183 589) ändern das Pat. 174 380 (J. 1906, 110) dahin, daß man an Stelle der Dialkylsulfate andere neutrale Alkylierungsmittel, wie Jodalkyle, Trimethylphosphat oder Methylnitrat, und zwar in molekularen Mengen zu den Narceinbez. Homonarceinalkalien, anwendet. — Man löst z. B. 1 k Narcein in der äquivalenten Menge alkoholischer Kalilauge auf und behandelt diese Lösung auf dem Wasserbade mit 250 g Bromäthyl. Das aus der Reaktionsflüssigkeit isolierte salzsaure Salz des Äthylderivates schmilzt bei 231°. — Man löst 1 k Narcein in der äquivalenten Menge alkoholischer Kalilauge auf, versetzt mit 400 g Trimethylphosphat und erwärmt diese Lösung einige Zeit auf dem Wasserbade. Das salzsaure Salz des isolierten Methylderivates schmilzt bei 243°.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 186 884) soll man entweder Alkylnarceine bez. Alkylhomonarceine oder Narceinalkalien bez. Homonarceinalkalien für sich oder in alkoholischer Lösung mit Halogenalkylen, Dialkylsulfaten, Trialkylphosphaten, Alkylnitraten oder Benzolsulfosäureestern in der Wärme oder in der Kälte behandeln, die so erhältlichen quaternären Verbindungen esterifizieren oder zunächst die Alkylnarceine und Alkylhomonarceine esterifizieren und dann erst in die zugehörigen quaternären Verbindungen überführen. Es wird z. B. 1 k des nach Pat. 174 380 darstellbaren Äthylnarceinäthylesters in alkoholischer Lösung mit 1,5 *l* Jodmethyl digeriert. Das aus Alkohol umkristallisierte Additionsprodukt, also ein Äthylnarceinäthylesterjodmethylat, schmilzt bei 184 bis 185°. Die Reaktion verläuft im Sinne folgender Gleichung:



$$C_{23}H_{25}(C_2H_5)O_8 . (C_2H_5)N + JCH_3 = C_{23}H_{25}(C_2H_5)O_8 . (C_2H_5)N<^{CH_3}_{J.}$$

1 k Narcein wird in Alkohol und 1 Mol. Kalilauge gelöst und mit 2 Mol. Dimethylsulfat bei Wasserbadtemperatur digeriert. Das vom methylschwefelsauren Kali getrennte Additionsprodukt schmilzt, aus Alkohol umkristallisiert, zwischen 184 bis 186°.

Verfahren zur Darstellung von Aponarcein von Knoll & Cp. (D. R. P. Nr. 187138) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Narcein mit wasserentziehenden Mitteln, wie Mineralsäuren, anorganischen Säurechloriden, organischen Säurechloriden oder -anhydriden behandelt. — Es wird z. B. 1 k Narcein mit 1 k Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Salzsäureentwickelung erhitzt. An Stelle von Phosphoroxychlorid kann irgend ein anderes der oben angeführten wasserentziehenden Mittel angewandt werden. Die Isolierung geschieht durch Einschütten der Reaktionsflüssigkeit in Äther. Hierdurch scheidet sich das salzsaure Aponarcein ölig ab, das beim Aufnehmen in Eiswasser in langen gelben Nadeln kristallisiert. Das Produkt schmilzt aus verdünntem Alkohol umkristallisiert bei 144°. Es ist in kaltem Wasser schwer, in warmem leichter löslich. Die freie Base wird aus der Lösung des Salzes durch Alkali freigemacht und in Äther aufgenommen, aus diesem kristallisiert sie in schönen gelben Nadeln, die bei 112 bis 115° schmelzen. Diese sind in kaltem und heißem Wasser fast unlöslich, leicht löslich in verdünntem Alkohol. Durch Kochen mit Alkalien wird das Aponarcein wieder in Narcein übergeführt. — Es lassen sich auch Additionsprodukte von der neuen Verbindung darstellen mit Halogenalkylen, Alkylsulfaten, -phosphaten u. s. w. Das Dimethylsulfatadditionsprodukt ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und kristallisiert aus einem Gemisch von Alkohol und Äther in feinen Nädelchen. — Das Aponarcein sowie dessen Derivate sollen zu therapeutischen Zwecken Verwendung finden.

Verfahren zur Darstellung von α-Bromisovalerianylharnstoff von Knoll & Cp. (D. R. P. Nr. 185962) besteht darin, daß man auf α-Bromisovalerianylbromid oder α-Bromisovalerianylchlorid Harnstoff einwirken läßt. Es wurde gefunden, daß durch Festlegen der Carboxylgruppe in der Bromisovaleriansäure durch Harnstoff ein bis jetzt noch nicht beschriebener neuer Körper erhalten wird, der frei von allen schädlichen Nebenwirkungen die Baldrianwirkung nicht mehr besitzt, sondern ein ausgezeichnetes Schlafmittel darstellt, das in allen denjenigen Fällen von Schlaflosigkeit angewendet werden kann, deren Ursachen nicht körperliche Schmerzen, sondern nervöse Zustände sind, bei denen der Arzt gern von den mehr oder weniger bedenklichen Schlafmitteln, wie Morphium, Sulfonal, Veronal u. s. w., absieht. — Es werden z. B. 2 k α-Bromisovalerianylbromid mit 1 k fein gepulvertem und gut getrocknetem Harnstoff innig vermischt. Es findet allmählich eine Lösung des Harnstoffes statt, und das Gemisch erwärmt sich von selbst bis auf ungefähr 70°. Bei dieser Temperatur wird es einige

Stunden gehalten, bis das Bromid nicht mehr durch Geruch wahrnehmbar ist. Dann wird die Masse mit Natriumbicarbonat behandelt, um etwa entstandene α-Bromisovaleriansäure und den Bromwasserstoff zu entfernen. Das zurückgebliebene Produkt wird getrocknet und aus Toluol oder Wasser umkristallisiert. Der α-Bromisovalerianylharnstoff kristallisiert aus Toluol in Blättchen und schmilzt bei ungefähr 149°. — Zu 331 g Isovalerianylchlorid läßt man 480 g Brom hinzufließen und erhitzt dann auf dem Wasserbade so lange, bis die Farbe des Broms verschwunden ist. Hierauf unterwirft man die Flüssigkeit im Vakuum einer fraktionierten Destillation, wobei man bei 20 mm Druck und einer Temperatur von 90 bis 110° eine klare Flüssigkeit erhält, die das α-Bromisovalerianylchlorid darstellt.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 191386) werden 2 Teile α-Chlorisovalerianylchlorid, hergestellt aus α-Chlorisovaleriansäure und Phosphoroxychlorid, mit 2,5 Teilen Harnstoff versetzt; die Temperatur steigt bis 35°. Nach dem Sinken der Temperatur wird noch so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis Chlorid durch Geruch nicht mehr zu erkennen ist. Die Masse wird nun mit Natriumcarbonatlösung behandelt, das zurückbleibende Produkt getrocknet und aus Toluol oder Wasser umkristallisiert. F. P. 139°. — 2 Teile α-Chlorisovalerianylbromid, hergestellt aus α-Chlorisovaleriansäure und Phosphortribromid, werden mit 2 Teilen Harnstoff versetzt.

Verfahren zur Darstellung einer Arsen, Eisen und Phosphor enthaltenden Verbindung aus Casein von Knoll & Cp. (D. R. P. Nr. 192473) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Lösung, welche bei der künstlichen Verdauung von Casein mit Pepsinsalzsäure erhalten wird, nach dem Einengen entweder zunächst mit den Lösungen von Arsensäure oder anderen Arsenverbindungen, z. B. Metaarsensäure oder arseniger Säure, und dann mit der Lösung eines Eisensalzes, z. B. Eisenammoniakalaun, oder zunächst mit Alkohol behandelt, die so erhaltenen Fällungen in Wasser aufnimmt und diese wässerige Lösung erst mit Arsenverbindungen und dann mit Eisensalzen behandelt. Es wird z. B. die von 10 k Casein mit etwa 5 hl Wasser, 5 *l* 25proz. Salzsäure und 80 g Pepsin puriss. (von etwa 1000facher Verdauungskraft) bei 40 bis 45° während 50 Stunden erhaltene Verdauungslauge, welche von dem unlöslichen Nuclein abfiltriert war, auf 3 hl eingeengt und zunächst mit 0,5 k Arsensäure, dann mit einer Lösung von 2,1 k Eisenammoniakalaun in 40 *l* Wasser bei Zimmertemperatur versetzt. Der entstandene Niederschlag, die Arsen, Eisen und Phosphor enthaltende Verbindung, wird abfiltriert, entwässert, z. B. mit Alkohol und Äther, und getrocknet. — Das aus der Verdauungslauge von 10 k Casein unter Einengen und Fällen mit Alkohol erhaltene Albumosegemisch wird in 3 hl Wasser gelöst, filtriert und zunächst mit 0,5 k Arsensäure und dann mit einer Lösung von 2,1 k Eisenammoniakalaun in 40 *l* Wasser bei Zimmertemperatur behandelt. Im übrigen wird wie im ersten Beispiel verfahren. — An Stelle von Arsen-

säure können auch andere Arsenverbindungen, z. B. Metaarsensäure oder arsenige Säure, verwendet werden.

Verfahren zur Herstellung von Säureabkömmlingen der p-Aminophenylarsinsäure des Kuratorium der Speyer'schen Studienstiftung (D. R. P. Nr. 191 548) ist dadurch gekennzeichnet, daß man p-Aminophenylarsinsäure in der für die Acylierung von Aminen üblichen Weise behandelt. — Es werden z. B. 46 g bei 140° getrocknetes Atoxyl mit 150 cc Ameisensäure etwa 2 Stunden unter Rückfluß gekocht, darauf der größte Teil der Flüssigkeit abdestilliert. Beim Behandeln mit Wasser geht der Rückstand in einen Brei feiner Nädelchen der Formylarsanilsäure über.

Verfahren zur Darstellung von Quecksilber in kolloidaler Form enthaltenden Präparaten von M. K. Hoffmann (D. R. P. Nr. 185 600) ist dadurch gekennzeichnet, daß man eine Lösung von kolloidalem Quecksilberoxydul (vgl. Pat. 185 599) durch gelindes Erhitzen bei Gegenwart von wenig Ätzalkali oder Alkalicarbonaten oder unter Zusatz von bekannten Reduktionsmitteln bei gewöhnlicher Temperatur reduziert und die so erhältliche Lösung von kolloidalem Quecksilber dialysiert. — Es wird z. B. eine etwa 0,5 Proz. Hg_2O und 1 Proz. Eiweißmasse enthaltende kolloidale Quecksilberoxydullösung durch Dialyse gereinigt, durch Versetzen mit Alkalicarbonat oder Ätzalkali schwach alkalisch gemacht und im Vakuum kürzere Zeit gelinde auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei wird das Quecksilberoxydul zu kolloidalem Metall reduziert Konzentriert man die Lösung im Vakuum auf die Hälfte ihres Volumens, so enthält sie etwa 1 Proz. Quecksilber auf 2 Proz. Eiweißmasse.

Zur Herstellung eines im Magensaft schwer löslichen Jodquecksilber-Eiweißpräparates erhitzt A. Busch (D. R. P. Nr. 189 480) den in bekannter Weise durch Fällung von Eiweißkörpern mit Kaliumquecksilberjodidlösung erhältlichen Niederschlag für sich oder nach vorheriger Trocknung in Gegenwart von indifferenten Flüssigkeiten, wie Toluol, Xylol oder Ligroin, auf Temperaturen von 100 bis 130° (vgl. J. 1906, 115). — Es wird z. B. 1 k Mercurinitrat in 20 *l* Wasser unter Zusatz von wenig verdünnter Salpetersäure in der Siedehitze gelöst und die abgekühlte Lösung in eine konz. wässerige Lösung von 4 k Jodkalium unter Rühren eingetragen. Andererseits bereitet man eine Auflösung von 25 k Caseinnatron in 5 hl Wasser und läßt die Lösung von Kaliumquecksilberjodid in die Caseinlösung unter Rühren einlaufen. Es entsteht ein flockiger, schwach gelb gefärbter Niederschlag, welcher abkoliert, mit kaltem Wasser ausgewaschen, abgepreßt und 8 bis 10 Stunden bei 100 bis 130° getrocknet wird. Das Trockengut stellt nach dem Mahlen ein blaßgelbes Pulver dar, welches in Wasser und schwachsauren Flüssigkeiten wenig löslich ist, in verdünnter Soda- oder Ätzalkalilösung sich aber leicht löst. Das Präparat enthält 2,61 Proz. Hg und 3,42 Proz. J.

Verfahren zur Darstellung eines Jod und Quecksilber enthaltenden Cantharidinsäurederivats von A. Klein (D. R. P. Nr. 193 219) ist dadurch gekennzeichnet, daß man neutralisierte Cantharidinsäure oder an deren Stelle Cantharidintinktur mit einem großen Überschuß von Quecksilberchlorid und gepulvertem Jod in der Hitze behandelt und das Reaktionsprodukt von dem freien ungebundenen Jod befreit.

Verfahren zur Herstellung von Wismutsalzen der Cholsäure von E. Wörner (D. R. P. Nr. 191 385) ist dadurch gekennzeichnet, daß basische Salze des Wismuts mit Auflösungen von cholsauren Salzen erhitzt werden. 1 k basisch salpetersaures Wismut wird mit einer konz. wässerigen Auflösung von 1 k cholsaurem Natron zu einem feinen Brei verrührt und auf dem Dampfbade unter häufigem Durchrühren und Ersetzen des verdunsteten Wassers einige Stunden erhitzt. Man verdünnt dann das Reaktionsprodukt mit Wasser, rührt gut durch und läßt absetzen. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit wird durch ein Filter abgegossen. Der Rückstand wird dann in derselben Weise wiederholt mit Wasser gewaschen, auf einem Filter gesammelt und getrocknet.

Herstellung von Metalloxyden in kolloidaler Form von Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 180 729). Abgewogene Mengen des trockenen protalbinsauren oder lysalbinsauren Natriums, gleichviel ob aus Eiweiß oder Casein bez. Albumosenatrium, werden in der fünffachen Menge Wasser gelöst und mit der dem Natriumgehalt entsprechenden Menge Eisenchlorid versetzt. Ohne den ausfallenden Niederschlag abzufiltrieren und auszuwaschen, wird unmittelbar Natronlauge oder Soda bis zur vollständigen Auflösung der Fällung zugegeben und die Flüssigkeit gegen Wasser dialysiert. Die so erhaltene Lösung wird nun durch Einengen bei niederer Temperatur am besten im Vakuum in feste Form gebracht. Auch durch Fällung mit Alkohol-Äther kann das Kolloid wasserfrei erhalten werden (vgl. J. 1906, 119).

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 180 730) versetzt man die Lösungen der Eiweißspaltungsprodukte aufeinanderfolgend mit wässerigen Lösungen der Salze von Silber, Gold, Quecksilber, Kobalt, Nickel, Eisen, Mangan und Wismut, nachdem man jedesmal den durch den Schwermetallzusatz entstandenen Niederschlag mit Natronlauge in Lösung gebracht und den Überschuß der Natronlauge bez. die entstandenen anorganischen Salze durch Dialyse entfernt hat. — Es wird z. B. ein Natriumsalz der Eiweißspaltungsprodukte in Wasser gelöst und bei ungefähr 50° mit Quecksilberchloridlösung so lange versetzt, als noch ein Niederschlag des betreffenden Quecksilbersalzes erfolgt. Dieser wird hierauf durch Natriumhydroxyd in Lösung gebracht und gegen Wasser dialysiert, um den Überschuß von Ätznatron und Chlornatrium zu entfernen. Die dialysierte Lösung fällt man mit Silbernitrat, dabei wird nun ein Niederschlag erhalten, der nicht nur Silber, sondern auch das gesamte kolloidale Quecksilberoxyd einschließt. Die Fällung wird

wieder in Ätznatron gelöst, dialysiert und nun mit Kupfersulfat gefällt. Der Niederschlag enthält nun alles Quecksilberoxyd und Silberoxyd neben Kupfer. Er wird abermals in Natronlauge gelöst und durch Dialyse gereinigt und kann durch Eindampfen im Vakuum fest und in wasserlöslichem Zustande gewonnen werden. Zur Herstellung eines Gemisches von kolloidalem Gold und Silber wird lysalbinsaures Natron in Wasser gelöst und bei etwa 50° so lange mit einer Lösung von Goldchlorid versetzt, als noch ein Niederschlag des entsprechenden Salzes erfolgt. Hierauf wird der Niederschlag mit verdünnter Natronlauge in Lösung gebracht und gegen Wasser dialysiert. Die dialysierte Lösung versetzt man mit einer Lösung von Silbernitrat, wobei ein Niederschlag erhalten wird, der nicht nur Silber, sondern auch das gesamte Gold enthält. Auch diese Fällung wird durch Zusatz von Natronlauge in Lösung gebracht und dialysiert. Die dialysierte Lösung wird eingedampft, vorteilhaft im Vakuum, worauf man das Gemisch der Kolloide in fester wasserlöslicher Form erhält. Die Gemische der Kolloidale sollen sowohl zu therapeutischen Zwecken, wie in der Keramik zur Hervorbringung von Farben Verwendung finden.

Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen, arsensaures Eisen in kolloidaler Form enthaltenden Präparaten von Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 185 197) besteht darin, daß man eine wässerig ammoniakalische Lösung von arsensaurem Eisen mit einer wässerigen Lösung von Alkali- oder Ammoniumsalzen der Protalbin- und Lysalbinsäure oder mit einer Lösung der Alkalisalze von Albumosen versetzt, den entstandenen Niederschlag abfiltriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne eindampft. Die Verbindungen sollen therapeutisch wertvoll sein. Es werden z. B. 188 g saures, arsensaures Natrium ($Na_2HAsO_4 + 7 H_2O$) in 1 *l* Wasser gelöst und mit der erforderlichen Menge Eisenchloridlösung gefällt. Der entstandene Niederschlag wird hierauf durch Zusatz von möglichst wenig Ammoniak in Lösung gebracht und von geringfügigem flockigen Rückstand filtriert. Das Filtrat läßt man nun in eine Lösung von 1 k protalbinsaurem Natrium in 3 *l* Wasser einlaufen, worauf dann die Reaktionsmasse nach einigen Stunden filtriert und das Filtrat vorsichtig, bei etwa 60°, im Vakuum eingedampft wird. Man erhält alsdann eine aus gelblich durchsichtigen Lamellen bestehende Verbindung, die in Wasser sehr leicht löslich ist.

Verfahren zur Darstellung einer Quecksilberverbindung aus o-Nitrotoluol von A. Reissert (D. R. P. Nr. 182 217) besteht darin, daß man eine Lösung oder Suspension von o-Nitrotoluol bei Gegenwart von Lösungen der fixen Alkalien oder ihrer Carbonate oder der Erdalkalien mit Quecksilberoxyd erhitzt. — 10 g o-Nitrotoluol werden in 1 *l* Wasser suspendiert, 24 g frisch gefälltes Quecksilberoxyd und 60 g 30proz. Natronlauge zugesetzt und 8 Stunden am Rückflußkühler erhitzt, darauf das unveränderte Nitrotoluol mit Wasserdampf abgetrieben, die erkaltete alkalische Lösung von unver-

ändertem Quecksilberoxyd und unlöslichen Nebenprodukten der Reaktion abfiltriert und mit Salzsäure gefällt. — Zu ähnlichen Resultaten gelangt man beim Ersatz der Natronlauge durch äquivalente Mengen Kalilauge, Kalk oder Baryt. Auch Natriumcarbonatlösung erzeugt dasselbe Produkt, doch sind hier die Ausbeuten schlechter als bei Anwendung von Natronlauge.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 182 218) werden 30 g o-Nitrotoluol (1 Mol. Gew.), 95 g gefälltes Quecksilberoxyd (2 Mol. Gew.) und 1 *l* 1,8proz. Natronlauge (entsprechend etwa 2 Mol. Gew. NaOH) am Rückflußkühler im Ölbad 30 Stunden lang gekocht, darauf die Flüssigkeit von dem Niederschlag getrennt und letzterer durch Ausäthern oder Wasserdampfdestillation von dem darin suspendierten Nitrotoluol befreit. Das Produkt enthält außer der Quecksilberverbindung des o-Nitrotoluols noch unverändertes Quecksilberoxyd und geringe Mengen Quecksilber. Man digeriert das Gemisch mit 10proz. Salzsäure in der Kälte, wodurch das Quecksilberoxyd gelöst und das Reaktionsprodukt in sein äußerst schwerlösliches hellgelbes Chlorid übergeführt wird. Aus letzterem gewinnt man durch Erhitzen mit sehr verdünnter Natronlauge wieder die freie Quecksilberverbindung. Um diese vollständig rein zu erhalten, digeriert man sie längere Zeit mit überschüssiger kalter 10proz. Essigsäure und erhält nach eventueller Filtration eine hellgelbe klare Lösung, welche das Acetat der neuen Verbindung enthält.

Zur Darstellung von Quecksilberoxydul in kolloidaler Form enthaltenden Lösungen läßt M. K. Hoffmann (D. R. P. Nr. 185 599) auf eine Lösung der Quecksilberoxydulsalze in Wasser Alkalisalze der Lysalbin- oder Protalbinsäure oder analoge Salze anderer Eiweißkörper, eiweißähnlicher Substanzen oder deren Abbauprodukte in Gegenwart von Alkalihydroxyden oder Alkalicarbonaten einwirken und reinigt die so erhältliche Lösung von kolloidalem Quecksilberoxydul durch Dialyse. — Eine 2proz. Lösung der Eiweißmasse wird durch eine 2proz. Lösung von Quecksilberoxydulnitrat gleichen Volumens gefällt, alsdann fügt man in demselben Gefäß sofort noch so viel doppeltnormal Natronlauge hinzu, daß sich der Niederschlag wieder löst, oder man versetzt die Eiweißlösung mit Natronlauge und fügt dann die Quecksilberoxydullösung hinzu. Dabei entsteht sofort kolloidales Quecksilberoxydul. Während der Dialyse setzt sich unlösliches Quecksilberoxydul ab, so daß nach der Reinigung der Gehalt an Hg_2O etwa 0,5 Proz. beträgt. Eine solche Lösung ist tiefdunkel gefärbt und in dickeren Schichten undurchsichtig. Die Lösung enthält also auf 1 Teil Hg_2O etwa 2 Teile Eiweißmasse.

Verfahren zur Herstellung von haltbaren wässerigen Quecksilbersalzlösungen, die durch Eiweißlösungen nicht gefällt werden, von A. Busch (D. R. P. Nr. 187 697), besteht darin, daß man die bekannten, in Wasser schwer löslichen Hexamethylentetramin-Quecksilberdoppelsalze in verdünnten Lösungen von Chloriden oder Bromiden der Alkalien oder alkalischen Erden zur Auflösung bringt,

oder daß man die Hexamethylentetramin-Quecksilberdoppelsalze mit den Chloriden oder Bromiden der Alkalien oder alkalischen Erden trocken mischt und die Mischung in Wasser auflöst.

Formaldehyd-Jodwismut-Eiweißverbindungen. Nach A. Busch (D. R. P. Nr. 189 478) wird der aus 1 k Eiweiß durch Jodkalium-Wismutjodidlösung nach Angaben des Hauptpat. 177 109 (J. 1906, 115) frisch ausgefällte Niederschlag abkoliert, abgepreßt und mit wenig Wasser zu einer Paste angeschlämmt. Hierzu setzt man etwa 0,4 k Formaldehyd (40proz. Lösung) und läßt 1 bis 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen, dann koliert man den Niederschlag wiederum ab, preßt und trocknet ihn. Statt den frischgefällten Niederschlag aus Eiweiß- und Jodkalium-Wismutjodidlösung der Behandlung mit Formaldehydlösung zu unterwerfen, kann man mit gleichem Erfolge das nach dem Verfahren des Hauptpatentes erhaltene fertige, fein gepulverte Produkt mit Formaldehyd in den angegebenen Verhältnissen 1 bis 2 Tage digerieren und dann trocknen.

Verfahren zur Peptisation der koagulierten Kolloide der Elemente Chrom, Molybdän, Uran, Wolfram, Vanadin, Tantal, Niob, Titan, Thorium, Zirkonium, Bor und Silicium, von H. Kuzel (D. R. P. Nr. 186 980), ist dadurch gekennzeichnet, daß man diese Koagulationsprodukte der Einwirkung von geringen Mengen von freien organischen oder anorganischen Basen oder deren Carbonaten unterwirft. Versetzt man z. B. kolloidales Wolfram in koagulierter pastenartiger Form mit Ammoniak oder einer Ammoniumbase, z. B. Methylamin u. s. w., bis es nach öfterem Umschütteln eben anfängt, ganz schwach danach zu riechen bez. bis Lackmuspapier anfängt, eben schwach gebläut zu werden, so geht nach kurzer Zeit das gesamte Gel beim Verdünnen mit ausreichend viel reinem destillierten Wasser in eine Pseudolösung über.

Verfahren zur Herstellung eines Phosphoreisenpräparates von Schramm & Cp. (D. R. P. Nr. 179 646) ist dadurch gekennzeichnet, daß Phosphor unter Beschränkung der Luftzufuhr verbrannt und das so gewonnene Gemisch von Phosphorsauerstoffverbindungen mit fein verteiltem Eisen längere Zeit behandelt wird.

Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten bromierter Gerbstoffe mit Harnstoff und Formaldehyd von R. Lauch und A. Voswinkel (D. R. P. Nr. 180 864) besteht darin, daß man auf molekulare Mengen von bromiertem Tannin oder anderen bromierten Gerbstoffen und Harnstoff Formaldehyd einwirken läßt. 32 Teile Tannin werden in 60 Teilen hochprozentigen Alkohols gelöst, in die abgekühlte Lösung werden 16 Teile Brom unter Kühlen und gutem Schütteln eingetragen. Das Brom löst sich unter Erwärmung auf und wird durch Stehen über Nacht völlig absorbiert. Es wird zu der erhaltenen Lösung konzentrierte Salzsäure gegeben, bis sich die auf Zusatz von Salzsäure erst abschei-

dende und beim Schütteln sofort wieder auflösende Bromverbindung nur schwer wieder löst. Man verbraucht etwa 85 Teile konzentrierte Salzsäure. Hierzu gibt man 6 Teile Harnstoff, gelöst in 75 Teilen Wasser. Die Mischung bleibt klar und wird andernfalls durch einen geringen Zusatz von Alkohol zur klaren Lösung gebracht. Bei 10° werden bei weiterer guter Kühlung auf einmal 32 Teile Formaldehyd (40proz.) zugegeben. Erst nach mehreren Minuten beginnt die klare Mischung sich zu trüben und es scheidet sich dann die Methylenverbindung in dicken, amorphen Flocken ab. Nach dem Stehenlassen über Nacht ist die Abscheidung vollständig. Es wird abfiltriert, mit Wasser gut nachgewaschen und getrocknet.

Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Formaldehyd, Tannin und aromatischen Monohydroxylverbindungen von H. Hildebrandt (D. R. P. Nr. 188318) besteht darin, daß man Formaldehyd oder Formaldehyd entwickelnde Mittel auf molekulare Mengen von Tannin bez. anderer Gerbsäuren oder ihrer Bromderivate und von solchen Monohydroxylverbindungen der Benzol- und Naphthalinreihe, welche neben der freien Hydroxylgruppe keine weitere durch Alkyl- oder andere Reste substituierte Hydroxylgruppe enthalten, bei Gegenwart von Kondensationsmitteln einwirken läßt. — Man vermischt z. B. die alkoholische Lösung der Oxyverbindung mit der wässerigen Lösung des Tannins, hierzu wird ein zwei- bis dreifacher Überschuß der berechneten Menge von 40proz. Formaldehydlösung gegeben. Unter gutem Rühren gießt man die Mischung in die 20fache Menge konzentrierter Salzsäure, die sich nach dem angewendeten Tannin berechnet. Nach einigem Stehen wird mit Wasser verdünnt und der Niederschlag abfiltriert, gut ausgewaschen und getrocknet.

Verfahren zur Herstellung einer Verbindung aus Formaldehyd und Milchzucker von P. Rosenberg (D. R. P. Nr. 189036) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Milchzucker mit Formaldehyd (in Gegenwart von Wasser im Verhältnis von 1 Molekül zu mindestens 5 Molekülen vermischt, die konzentrierte, wässerige Lösung bei Temperaturen von 60 bis 70° im Vakuum eindampft und den Rückstand bei gleicher Temperatur trocknet. 15 k 40proz. wässeriger Formaldehydlösung werden mit 10 k reinem Milchzucker gut vermischt und im Vakuum, am besten bei 65°, erhitzt, wobei Lösung eintritt. Es wird so lange im Vakuum destilliert, bis die Konzentration 32 bis 33° Bé. beträgt. Die hinterbleibende sirupöse Flüssigkeit, die neben Wasser noch einen Formaldehydüberschuß hat, wird darauf bei 60 bis 70° bei gewöhnlichem Druck durch eine geeignete Trockenvorrichtung völlig zur Trockne gebracht, indem man durch die Trockenvorrichtung dauernd einen Strom von scharf vorgetrockneter Luft leitet.

Verfahren zur Herstellung fester Kondensationsprodukte aus Copaiva-Balsam von R. A. Lingner (D. R. P. Nr. 183185) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Formaldehyd auf

Copaiva-Balsam oder die aus dem Balsam gewonnenen Harze bei Gegenwart von Kondensationsmitteln einwirken läßt.

Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Gallensäuren mit Eiweißkörpern von E. Wörner (D. R. P. Nr. 189 334) ist dadurch gekennzeichnet, daß man alkalische Eiweißlösungen mit tierischer Galle vermischt und die Gallensäure-Eiweißverbindungen mit verdünnten Säuren ausfällt. — Eine 5proz. alkalische Caseinlösung wird mit ungefähr dem gleichen Raumteil Schweinegalle vermischt und die Mischung unter flottem Rühren mit verdünnter Salzsäure deutlich angesäuert. Der sich bildende Niederschlag der Gallensäure-Caseinverbindung wird abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. Statt Salzsäure kann natürlich jede andere verdünnte Säure Verwendung finden.

Verfahren zur Abscheidung von Glykokoll, Albumosen oder Peptonen aus verdünnten wässerigen Lösungen, insbesondere aus solchen Lösungen, die Salze oder andere Verunreinigungen enthalten, von M. Siegfried (D. R. P. Nr. 188 005), besteht darin, daß man auf derartige Lösungen Kohlensäure und Barium- oder Strontiumhydroxyd bez. wasserlösliche Barium- oder Strontiumsalze unter Zusatz von Alkalihydroxyden oder Ammoniak in der Kälte einwirken läßt, den entstandenen Niederschlag von der Lösung abtrennt und durch Erhitzen mit Wasser zerlegt. In der wässerigen Lösung von 750 g Glykokoll in 60 *l* Wasser werden z. B. 3 k Bariumhydroxyd gelöst; in die auf 6° abgekühlte Lösung wird Kohlensäure geleitet, der entstandene Niederschlag abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen. Hierauf wird der Niederschlag auf dem Wasserbade mit Wasser unter Zusatz von etwas Kohlensäure oder Ammoniumcarbonat zersetzt, filtriert und das Filtrat eingedampft.

Verfahren zur Herstellung von Phosphorsäureestern aus den Diglyceriden von Fettsäuren oder von Brom- oder Jodfettsäuren und Phosphorpentoxyd von F. Ulzer und J. Batik (D. R. P. Nr. 193 189) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in Gegenwart von Wasser durchgeführt wird, indem man zweckmäßig zwei Moleküle Diglycerid und ein Molekül Phosphorpentoxyd vermischt, das zur Reaktion nötige Wasser (1 Mol.) unter Rühren und Kühlung nach und nach zutropft und hierauf, wenn nötig, noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. — Zur Herstellung der Dijodstearylglycerinphosphorsäure werden in 100 g Dijodstearinsäurediglycerid 6,26 g Phosphorpentoxyd eingerührt und unter fortgesetztem Rühren 0,8 g Wasser vorsichtig zugetropft, wonach am Wasserbade noch einige Zeit erwärmt wird. Die Dijodstearylglycerinphosphorsäure stellt eine braune Fettmasse von der Säurezahl 92,7 und der Verseifungszahl 185,4 dar. Das Diglycerid der Dibromstearinsäure wurde in der Weise dargestellt, daß in 100 g in Eis gekühltes Diolein eine Lösung von 51,2 g Brom in 50 cc Tetrachlorkohlenstoff langsam unter ständigem Umrühren zugetropft wird.

Verfahren zur Herstellung von Diacylaten aus Glycerin und höheren einbasischen Fettsäuren durch Erhitzen von

F. Ulzer, J. Batik und R. Sommer (D. R. P. Nr. 189 839) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Fettsäuren der Reihen C_{16} bis C_{22} oder deren Gemische mit überschüssigem Glycerin im Vakuum bis zum Sieden des Glycerins erhitzt werden. Für die höheren Fettsäuren (Fettsäuren C_{16} bis einschließlich C_{22}) wird beispielsweise die betreffende Fettsäure oder das Gemisch der Fettsäuren mit 23 bis 27 Proz. des Gewichtes Glycerin versetzt und in einem Vakuum von 10 mm Quecksilbersäule bis zum Sieden des Glycerins, welches bei diesem Vakuum bis 170° erfolgt, erhitzt. Diese Temperatur wird etwa durch 4 bis 6 Stunden hindurch gehalten, hierauf erkalten gelassen und durch Auflösen in Petroläther das Diacylat von dem darin unlöslichen Glycerin getrennt.

Verfahren zum Haltbarmachen von aus tierischen Organen frisch bereitetem Lecithin von F. G. Sauer (D. R. P. Nr. 189 110) besteht darin, daß man dieses in einem geeigneten Lösungsmittel löst, mit Chinin, salzsaurem oder schwefelsaurem Chinin in Substanz oder in Lösung mischt und das Ganze zur Trockne eindampft.

Verfahren zur Herstellung eines gegen Tuberkulose von Warmblütern wirksamen Serums von F. Friedmann (D. R. P. Nr. 183 712) besteht darin, daß man Warmblüter mit Kaltblütertuberkelbacillen als für sie avirulenten Tuberkelbacillen oder Kaltblüter mit den für sie avirulenten Warmblütertuberkelbacillen behandelt und das Blut so behandelter Tiere weiter verarbeitet.

Verfahren zur Herstellung gegen die Magenverdauung widerstandsfähiger Organpräparate u. dgl. Die Chemische Fabrik Rhenania (D. R. P. Nr. 183 713) empfiehlt die Anwendung des durch Pat. 128 419 bekannten Verfahrens auf die Trockensubstanzen von Pankreas und anderen tierischen Organen, von Sekreten und Körperflüssigkeiten, mit der Änderung, daß diese Trockensubstanzen mit nur so viel einer Lösung von Tannin in Wasser oder in einem anderen geeigneten Lösungsmittel oder auch, wenn das Tannin in Pulverform verwendet wird, mit nur so viel Tanninlösungsmittel durchgeknetet werden, daß eine eben formbare Masse entsteht, die hierauf rasch bei milder Wärme getrocknet wird.

Verfahren zur Gewinnung des Inhalts der Bläschen von Schilddrüsen und Kröpfen von E. Hoennicke (D. R. P. Nr. 183 211) besteht darin, daß man diese Gewebe ohne Zertrümmerung und ohne Anwendung von Druck und sonstiger mechanischer Gewalt in Würfel von wenigstens 1 cm Kantenlänge zerlegt und dann so lange in physiologischer Kochsalzlösung stehen läßt, bis sich das Gewebe als oberste Schicht in der Flüssigkeit angeordnet hat.

Ätherische Öle und Riechstoffe.

Die Reinigung von Kienöl geschieht nach C. Kaas (D. R. P. Nr. 180 207) durch trockenes Alkali.

Verfahren zur Entfernung der schlechtriechenden Bestandteile aus Kienölen und in gleicher Weise gewonnenen Harzdestillationsprodukten von A. Hesse (D. R. P. Nr. 180499) besteht darin, daß man die in bekannter Weise mittels Alkali- oder Erdalkalihydroxyden vorgereinigten Öle unter Zusatz kleiner Mengen eines Alkali- oder Erdalkalimetalls mit oder ohne Anwendung von Vakuum destilliert. — 1000 k russisches Terpentinöl (richtiger Kienöl) werden mit 3 k metallischem Natrium verrührt und dann unter gewöhnlichem Druck destilliert. Wenn nötig, wird das Verfahren mit dem Destillat oder einem Teil davon wiederholt. — Oder 1000 k amerikanisches Holzöl (wood oil) werden mit 5 k Ätznatron und 30 k Alkohol eine Stunde zum Sieden erhitzt, der Alkohol durch Destillation oder Auswaschen entfernt und das verseifte getrocknete Öl mit 2 k der flüssigen Legierung von Kaliumnatrium im Vakuum destilliert. Oder 1000 k polnisches Kienöl werden mit 5 k Ätzkalk erhitzt und dann unter Zusatz von 1,5 k metallischem Calcium im Vakuum oder bei gewöhnlichem Luftdruck destilliert. Mit dem Destillat wird das Verfahren nochmals wiederholt.

Verfahren zur Darstellung einer Magnesiumverbindung von Pinenchlorhydrat von A. Hesse (D. R. P. Nr. 193177) ist dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst eine ätherische Lösung eines mit Magnesium reagierenden Alkyl- oder Arylhalogenids auf Magnesium einwirken läßt und dann der Mischung, bevor die Reaktion zu Ende gegangen ist, eine ätherische Lösung von Pinenchlorhydrat zugibt. Es werden z. B. 1,4 k Magnesium mit einer Lösung von 0,2 k Bromäthyl in 0,8 k trockenem Äther übergossen. Nach kurzem Rühren beginnt eine energische Reaktion, die sich durch lebhaftes Sieden des Äthers kundgibt. Bevor die Reaktion zu Ende geht, läßt man allmählich eine Lösung von 10 k Pinenchlorhydrat in 6 k trockenem Äther zu der ständig in Bewegung gehaltenen Mischung fließen, wobei man das Zufließen der Lösung so regelt, daß ein ruhiges Sieden stattfindet. Nachdem die gesamte Lösung des Pinenchlorhydrats zugefügt worden ist, wird das Reaktionsgemisch bis zum freiwilligen Abkühlen gerührt. Die Ausbeute beträgt bei sorgfältigem Abschluß von Feuchtigkeit über 90 Proz. der Theorie. — Zu 1,6 k Magnesium wird allmählich eine Lösung von 300 g Jodbenzol in 0,7 k Äther gegeben. Wenn die alsbald beginnende Reaktion in lebhaftem Gange ist, läßt man eine Lösung von 2,5 k Pinenchlorhydrat in 1,8 k Äther unter ständigem Umrühren zufließen und gibt weiter eine Lösung von 7,5 k Pinenchlorhydrat in 5 k Benzol (oder Toluol, Xylol, Pinen oder anderen geeigneten Kohlenwasserstoffen) hinzu. Durch Regelung des Zuflusses der Lösung oder durch Kühlung des Reaktionsgefäßes hält man die Temperatur in mäßigen Grenzen, so daß sie 50 bis 60° nicht übersteigt. Wenn die gesamte Lösung hinzugegeben ist und die Reaktionsmasse sich wieder abgekühlt hat, rührt man noch 1 bis 2 Stunden, wobei, wie bei der ganzen Operation, Feuchtigkeit, Sauerstoff, Kohlensäure u. s. w. von der Reaktions-

masse ferngehalten werden müssen. Die Ausbeuten bei diesem Verfahren betragen 85 bis 90 Proz.

Verfahren zur Darstellung von Borneol durch Oxydation von Pinenhaloidhydrat-Magnesiumverbindungen von A. Hesse (D. R. P. Nr. 182 943) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Sauerstoff oder ein sauerstoffhaltiges Gas auf die Magnesiumverbindung des Pinenjodhydrats oder die unter Anwendung geeigneter Katalysatoren dargestellte Magnesiumverbindung des Pinenchlorhydrats oder -bromhydrats einwirken läßt und die dabei entstehenden magnesiumorganischen Verbindungen mit Wasser und verdünnten Säuren zersetzt. 1,2 k Magnesiumfeile werden mit absolutem Äther angefeuchtet und allmählich mit einer Lösung von 10,9 k Pinenbromhydrat (oder 8,6 k Pinenchlorhydrat bez. 13,2 k Pinenjodhydrat) in 10 k absolutem Äther versetzt. Bei dem Chlorhydrat und Bromhydrat ist es erforderlich, die Reaktion durch Zusatz geringer Mengen eines Katalysators, z. B. Jod, einzuleiten oder das Magnesium durch Anätzen mit Bromäthyl o. dgl. reaktionsfähiger zu machen. Nach vollendeter Reaktion wird in das Reaktionsgemisch Sauerstoff oder atmosphärische Luft unter Kühlung des Reaktionsgefäßes mit Wasser eingeleitet, bis der Sauerstoff nicht mehr absorbiert wird. Durch Zusatz von Wasser und verdünnten Säuren bis zur schwach sauren Reaktion scheidet sich die Reaktionsmasse in zwei Schichten. Die untere wässerige wird abgelassen; die ätherische Schicht wird, wenn sie sauer reagiert, neutralisiert, dann getrocknet und vom Äther durch Abdestillieren befreit. Das hierbei als Destillationsrückstand erhaltene Rohborneol wird durch Umkristallisation aus geeigneten Lösungsmitteln (Petroläther, Alkohol, Benzol) gereinigt oder durch Überführung in den Phthalsäureester von den Beimengungen getrennt.

Verfahren zur Darsellung der neutralen Camphersäurealkylester von J. D. Riedel, A.-G. (D. R. P. Nr. 189 840) besteht darin, daß man auf die Salze der gewöhnlichen Rechtscamphersäure in wässeriger oder alkoholischer Lösung Dialkylsulfate oder Arylsulfonsäureester einwirken läßt. 2 Teile gewöhnlicher Rechtscamphersäure werden unter Rühren in 3,7 Teile Kalilauge (spez. Gew. 1,340) eingetragen, wobei sich die Auflösung unter starker Selbsterwärmung vollzieht. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur läßt man 2,75 Teile Dimethylsulfat einfließen. Die Temperatur des Gemisches steigt bis auf etwa 60°. Wenn die Temperatur zu fallen beginnt, werden noch 0,33 Teile Kalilauge (spez. Gew. 1,34) zugegeben, 0,25 Teile Dimethylsulfat einfließen gelassen und durch Erwärmen die Temperatur des Gemisches noch einige Zeit auf etwa 60° gehalten, bis die alkalische Reaktion verschwunden ist. Nach dem Erkalten wird der als farbloses Öl obenauf schwimmende neutrale Camphersäuremethylester von der wässerigen Schicht abgetrennt, zur Entfernung geringer Mengen sauren Esters mit verdünnter Sodalösung gewaschen und über Chlorcalcium oder einem anderen Entwässerungsmittel sorgfältig getrocknet. Durch

Destillation unter vermindertem Druck wird der neutrale Methylester vollends gereinigt. Er siedet bei 760 mm Druck bei 260 bis 263° (unkorr.), unter 20 mm Druck bei 145 bis 147° (unkorr.). — An Stelle der wässerigen Kali- oder Natronlauge kann auch eine Lösung von metallischem Natrium oder Kalium in Methylalkohol oder Äthylalkohol verwendet werden; das camphersaure Natrium löst sich in Methylalkohol leicht, in Äthylalkohol nur wenig auf, das gebildete methylschwefelsaure Natrium oder Kalium scheidet sich schon im Laufe der Reaktion kristallinisch aus.

Verfahren zur Darstellung von Camphen aus Pinenchlorhydrat der Basler chemischen Fabrik (D. R. P. Nr. 185042) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem Pinenchlorhydrat durch Erhitzen mit wasserfreien, leicht schmelzbaren Metallsalzen der höheren Fettsäuren bewirkt. 75 Teile Bleiglätte werden in der Wärme in 200 Teilen Stearinsäure gelöst und so lange erhitzt, bis das Salz wasserfrei ist. Zu dem Bleistearat werden 100 Teile Pinenhydrochlorid zugesetzt und die Lösung 4 Stunden lang in einem Gefäß mit einem kolonnenartigen Rückflußkühler auf 195 bis 200° erhitzt. Es scheidet sich hierbei zunächst Chlorbleistearat aus, das nachträglich mit dem Pinenhydrochlorid unter Bildung von Bleichlorid reagiert. Man läßt das Reaktionsgemisch auf etwa 140° abkühlen und destilliert das gebildete Camphen mit Wasserdampf ab. Die Stearinsäure wird regeneriert und von neuem in den Prozeß zurückgeführt. — Analag verläuft die Reaktion mit dem Bleioleat, nur scheidet sich kein Chlorbleioleat während der Reaktion aus, sondern Chlorblei. — Ähnlich verläuft sich auch das Bleisalz der Palmitinsäure. Es ist nicht notwendig, die Säuren in reinem Zustande zu verwenden, man nimmt vielmehr Gemische der Säuren, wie man sie beim Verseifen von Ölen oder Fetten erhält. — Durch Fällen einer Oleinseifenlösung mit Mangansulfat wurde Manganoleat dargestellt. 240 Teile desselben werden mit 100 Teilen Pinenhydrochlorid und 100 Teilen Diäthylanilin 8 Stunden lang auf 195 bis 200° erhitzt. Nach vollendeter Reaktion wird mit Wasserdampf destilliert und im Destillat das Diäthylanilin durch Ansäuern von Camphen getrennt.

Zur Darstellung von Pinenhydrochlorid wird nach Chemische Fabrik Uerdingen Lienau & Cp. und W. Naschhold (D. R. P. Nr. 182044) das gemäß dem Hauptpat. 175662 (J. 1906, 122) mit verseifenden Mitteln behandelte Pinenhydrochlorid unter Vermeidung erheblicher Erwärmung mit ungefähr dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure spez. Gew. 1,83 bis 1,84 verrührt, das Gemisch auf Eis gegossen und mit Dampf destilliert. Die Öle werden von der Säure in kürzester Zeit aufgelöst und man kann die mechanische oder sonstige weitere Behandlung sofort folgen lassen.

Verfahren zur Darstellung von Fettsäureisobornylestern aus Pinenhydrochlorid oder -bromid durch Erhitzen mit Fettsäuren und fettsauren Salzen der Chemischen Fabrik von

Heyden, A.-G. (D. R. P. Nr. 184635) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die fettsauren Salze von Zink, Eisen oder Kupfer, oder unter Zusatz von Halogenzink die fettsauren Salze von anderen Schwermetallen anwendet. — 172 Teile Pinenhydrochlorid, 500 Teile Ameisensäure $^{98}/_{100}$, 45 Teile Zinkoxyd werden zusammen am Rückflußkühler erwärmt. Das sich zunächst bildende, im Überschuß der Säure unlösliche Zinkformiat geht beim Kochen sehr bald in Lösung. Nach einer Stunde ist der Prozeß beendet. Man gießt in Wasser, trennt das aufschwimmende Öl ab, wäscht es mit Wasser und Sodalösung und destilliert im Vakuum. Die Hauptmenge des Destillats ist Isobornylformiat von den bekannten Eigenschaften. Camphen ist nicht nachzuweisen. — 172 Teile Pinenhydrochlorid, 500 Teile Eisessig, 45 Teile Zinkoxyd werden 20 Stunden lang im kochenden Wasserbade digeriert und alsdann wie vorhin aufgearbeitet. Man erhält Isobornylacetat.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 185933) verwendet man zur Begünstigung der Reaktion an Stelle von Chlorzink die Halogenverbindungen des Eisens, des Kupfers und des Aluminiums. — 172 Teile Pinenhydrochlorid, 500 Teile Ameisensäure 98/100, 200 Teile Antimonoxyd, 30 Teile Eisenchlorid werden 20 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Man gießt alsdann in Wasser, trennt das aufschwimmende Öl ab, wäscht es mit Wasser und Sodalösung und destilliert im Vakuum. Man erhält Isobornylformiat von den bekannten Eigenschaften in guter Ausbeute.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 187684) läßt man an Stelle des Oxyds von Antimon die Sauerstoffverbindungen oder Salze von anderen Metalloiden, deren Sauerstoffverbindungen mit Säuren Salze bilden, auf Pinenhydrochlorid oder -bromid in Gegenwart von Fettsäuren und Halogenzink einwirken. 172 Teile Pinenhydrochlorid, 500 Teile Eisessig, 80 Teile Titanoxyd, 30 Teile Zinkchlorid werden 30 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser gefällt, mit Soda neutralisiert und mit Dampf destilliert. Das übergegangene Öl wird vom Wasser getrennt und im Vakuum destilliert. Man erhält Isobornylacetat von den bekannten Eigenschaften. Bei Weglassung des Chlorzinks bleibt das Pinenhydrochlorid unverändert. — Oder 172 Teile Pinenhydrochlorid, 500 Teile Eisessig, 50 Teile Vanadinchlorid, 30 Teile Zinkchlorid werden behandelt wie angegeben. Man erhält Isobornylacetat in vorzüglicher Ausbeute. Bei Weglassung des Zinkchlorids bleibt das Pinenhydrochlorid unverändert.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 189261) verwendet man an Stelle der fettsauren Salze von Schwermetallen die fettsauren Salze des Magnesiums oder der Erdmetalle unter Zusatz von Chlorzink. 172 Teile Pinenhydrochlorid, 500 Teile Eisessig, 40 Teile Magnesiumoxyd, 30 Teile Chlorzink werden 24 bis 30 Stunden am Rückflußkühler gekocht; das Reaktionsprodukt wird mit Wasser ausgefällt, mit Soda neutralisiert und mit Dampf destilliert. Das übergegangene Isobornylacetat wird vom Wasser getrennt und im Vakuum destilliert.

Verfahren zur Darstellung von Camphen aus Pinenchlorhydrat der Badischen Anilin- & Sodafabrik (D. R. P. Nr. 189 867) besteht darin, daß man Pinenchlorhydrat mit wässerigen Lösungen von Alkalisalzen der Phenole oder Naphthole zweckmäßig in Gegenwart dieser Phenole in freier Form erhitzt. Ein Gemisch von 1000 Teilen festem Pinenchlorhydrat, 900 Teilen Phenol, 230 Teilen Ätznatron und 600 Teilen Wasser wird 10 bis 12 Stunden auf etwa 160° im verschlossenen Gefäß erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit vom auskristallisierten Kochsalz abgelassen, die erforderliche Menge Ätznatron zugesetzt und das Camphen mit Wasserdampf destilliert. Die alkalische Phenollösung kann nach dem Eindampfen direkt zu weiteren Operationen benutzt werden. — 1000 Teile festes Pinenchlorhydrat, 1000 Teile o-Kresol, 240 Teile Ätznatron und 800 Teile Wasser werden wie oben angegeben erhitzt und in der daselbst beschriebenen Weise verarbeitet. — 1000 Teile festes Pinenchlorhydrat, etwa 1100 Teile α- oder β-Naphthol, 240 Teile Ätznatron und etwa 800 Teile Wasser werden ebenfalls wie oben angegeben erhitzt. Die Verarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt wie beschrieben.

Verfahren zur Darstellung von Campher durch Oxydation von Isoborneol oder Borneol von Boehringer & Söhne (D. R. P. Nr. 182 300) besteht darin, daß man auf Isoborneol oder Borneol nitrose Gase einwirken läßt und das entstehende Oxydationsprodukt mit Wasser zersetzt. In einem von außen mit Wasser kühlbaren emaillierten Rührkessel, der mit einem Einleitungsrohr versehen ist, verflüssigt man 10 k Isoborneol durch Einleiten von trockenen nitrosen Gasen. Die entweichenden Dämpfe passieren einen Rückflußkühler, um das Mitreißen von Substanz zu verhüten. Sobald alles Isoborneol aufgelöst ist, kühlt man von außen mit Wasser ab und setzt so das Einleiten von Gas so lange fort, bis die Flüssigkeit grünblau gefärbt ist. Überläßt man nun die Masse sich selbst, so tritt nach einiger Zeit Temperaturerhöhung ein, und es entweichen Stickoxyde. Nötigenfalls sorgt man durch äußere Kühlung dafür, daß die Temperatur 60 bis 70° nicht übersteigt. Wenn die Reaktion beendet ist, sinkt die Temperatur der Masse. Nach einigen Stunden läßt man den Kesselinhalt unter Umrühren in 1 hl Wasser in einem dünnen Strahl langsam einfließen; sofort scheidet sich der Campher in reinem Zustande ab. Die Ausbeute beträgt etwa 95 Proz. — Bringt man an Stelle des Isoborneols 10 k Borneol in den Kessel, so ist der Verlauf der ganzen Operation der gleiche. — In eine Lösung von 10 k Isoborneol in 8 k Äther, die sich in einem mit Rückflußkühler verbundenen Gefäß befindet, leitet man einen langsamen Strom von sog. gasförmiger salpetriger Säure. Nach kurzer Zeit kommt der Äther ins Sieden. Man setzt das Durchleiten so lange fort, bis das Sinken der Temperatur die Beendigung der Reaktion anzeigt. Man schüttelt nun die ätherische Lösung mit Wasser und dann mit Alkali durch. Nach dem Verdunsten des Äthers bleibt der Campher als Kristallmasse zurück. Die Ausbeute beträgt etwa 90 Proz.

Verfahren zur Darstellung von Santalolestern der Chemischen Fabrik von Heyden, A.-G. (D. R. P. Nr. 182 627) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Santalol in der für die Darstellung von Estern üblichen Weise in die Ester der höheren Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$ und $C_nH_{2n} - 2 O_2$, worin „n“ 5 oder eine höhere Zahl bedeutet, überführt. — Stearinsäurechlorid, hergestellt aus 44 Teilen Stearinsäure, wird mit 35 Teilen Santalol gemischt. Es tritt Erwärmung und reichliche Abspaltung von Salzsäure ein. Die Reaktion wird auf dem Wasserbade zu Ende geführt, das Reaktionsprodukt mehrere Male mit heißem, 85proz. Alkohol umgelöst und das beim Erkalten abgeschiedene Öl auf dem Wasserbade getrocknet und filtriert. — Oder 24 Teile Isovaleriansäurechlorid werden mit 44 Teilen Santalol gemischt. Es tritt Selbsterwärmung und Abspaltung von Salzsäure ein. Die Reaktion wird auf dem Wasserbade zu Ende geführt, das Endprodukt mit Wasser, darauf mit Sodalösung und dann wieder mit Wasser gut gewaschen. Das Produkt wird zuletzt mit 85proz. Alkohol mehrere Male gewaschen und getrocknet. Es bildet ein klares helles Öl. — Oder zu 22 Teilen Santalol werden nach und nach, am besten unter Wasserkühlung, 30 g Ölsäurechlorid gegeben. Es findet beim Schütteln eine stetige Salzsäureentwickelung statt unter Erwärmung des Gemisches. Die Reaktion kann auf dem Wasserbade zu Ende geführt werden. Das entstandene Santalololeinat wird durch mehrfaches Umlösen mit heißem 85proz. Alkohol von freiem Santalol und freier Ölsäure befreit und bildet ein helles, klares Öl von neutraler Reaktion. — Man kann in den obigen Beispielen auch Verdünnungsmittel und Kondensationsmittel, z. B. Pyridin, anwenden. — Die Umwandelung des Santalols in die höheren Fettsäureester gelingt auch nach den übrigen bekannten Esterherstellungsmethoden, z. B. mittels der Säureanhydride oder durch Umsetzung mit Säureestern anderer Hydroxylprodukte, die durch Santalol verdrängt werden. Die hergestellten Ester dienen als Arzneistoffe.

Verfahren zur Darstellung von neutralen Säureestern aus Santelöl von Knoll & Cp. (D. R. P. Nr. 187 254) ist dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Umsetzung des Santelöls mit neutralen Säureestern geringe Mengen eines esterspaltenden Mittels, wie Alkalimetall, Ätzkali, Natriumalkoholat u. s. w., hinzufügt (vgl. J. 1906, 121). 200 g Santelöl werden mit 100 g Phenolcarbonat unter Zugabe von 2 g pulverisiertem Ätznatron oder Ätzkalk (am besten unter vermindertem Druck) erhitzt. Wenn die Masse eine Temperatur von 140° erreicht hat, beginnt die Austreibung des Phenols und ist bei etwa 175° beendet. Der Rückstand, welcher eine hellgelbe Farbe besitzt, besteht nach Entfernung der geringen Menge des gebildeten Natron- oder Kalksalzes aus fast ganz reinem Santalolcarbonat, das durch Destillation mit Wasserdampf noch weiter gereinigt werden kann. Bei der Verseifung mit alkoholischer Natronlauge wurden aus 25 g Santalolcarbonat 5,2 (berechnet: 5,7) g Natriumcarbonat erhalten. — Statt des kohlen-

säureesters können auch die Ester von einbasischen aromatischen Säuren, wie Zimtsäure, Salicylsäure u. s. w. verwendet werden.

Verfahren zur Herstellung eines festen, geschmackfreien Produktes aus Santelöl oder Santalol von J. D. Riedel, A.-G. (D. R. P. Nr. 192 036) besteht darin, daß Santelöl oder Santalol mit konzentrierter oder schwach rauchender Schwefelsäure behandelt wird. Läßt man unter Kühlen mit Eis und Rühren Santelöl oder Santalol in Schwefelsäure einfließen, so entsteht unter Freiwerden von etwas schwefliger Säure eine tiefrote Lösung. Wird diese auf Eis gegossen, so scheidet sich eine weiche, flockige, schwach rötlich gefärbte Masse aus, die durch Filtration, leichter durch Aufnehmen mit Äther oder einem ähnlichen Lösungsmittel von dem sauren Wasser getrennt wird und beim Verjagen des Lösungsmittels als gelblicher Firnis zurückbleibt. Beim Trocknen im Vakuum erstarrt dieser bald und läßt sich alsdann zu einem gelblichen Pulver zerreiben. Das Produkt soll in der Therapie Verwendung finden.

Verfahren zur Darstellung der Eugenolester von o- und m-Aminobenzoesäure von J. D. Riedel (D. R. P. Nr. 189 333) besteht darin, daß man die Eugenolester von o- und m-Nitrobenzoesäure der Reduktion unterwirft. — 16,4 Teile Eugenol werden in 105 Teilen wässeriger Normalkalilauge und 25 bis 50 Teilen Benzol gelöst und 19 bis 20 Teile o-Nitrobenzoylchlorid zugegeben. Bis zur Beendigung der unter lebhafter Selbsterwärmung einsetzenden Reaktion wird gerührt oder geschüttelt; das Ende der Reaktion gibt sich durch das Verschwinden der gelben Färbung des Eugenolsalzes sowie der Erwärmung zu erkennen. Die Benzollösung enthält alsdann das o-Nitrobenzoyleugenol; sie wird von der wässerigen Schicht abgetrennt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Beim Abdestillieren des Benzols bleibt das o-Nitrobenzoyleugenol in nahezu reinem Zustand und in quantitativer Ausbeute zurück. Es ist in Wasser unlöslich, löst sich aber leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und kristallisiert aus Essigester in schwach gelblichen, stark lichtbrechenden und kreuzweis verwachsenen Prismen vom Smp. 60 bis 62°. 6 Teile dieses Nitroesters werden mit 15 Vol. Spiritus angerührt und allmählich 10 Vol. einer stark sauren Zinnchlorürlösung eingetragen. Die bis auf etwa 55° steigende Selbsterwärmung genügt, um in kurzer Zeit den Nitroester zur Aminoverbindung zu reduzieren. Die rötlichgelbe Lösung wird alsdann in Wasser eingetragen und das sich hierbei ausscheidende o-Aminobenzoyleugenol abgesaugt und mit Wasser gut nachgewaschen. Nach dem Trocknen wird es aus Eisessig, Methylalkohol oder einem Gemisch von Äther und Petroläther umkristallisiert. Es bildet gelblichweiße, glänzende Platten, die bei 98 bis 99° schmelzen.

Verfahren zur Darstellung von Isoeugenol aus Eugenolkali von F. Fritzsche & Cp. (D. R. P. Nr. 179 948) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Eugenolkalium ohne Zusatz von Lösungsmitteln oder freiem Alkali bei Luftabschluß auf etwa 200° er-

hitzt. — Das auf bekannte Weise dargestellte Eugenolkalium, zuerst bei niedriger, dann bei höherer Temperatur wasserfrei gemacht, wird in einem geschlossenen Kessel, unter Vakuum oder im Strom eines indifferenten Gases, z. B. Leuchtgas, bei 190 bis 220° gebacken oder in einem kaffeetrommelartigen Apparate unter denselben Verhältnissen geröstet. Das fertige Isoeugenolkalium bildet eine weiße, poröse Masse, die sich an der Luft schnell färbt und sich schnell in Wasser löst. Aus der Lösung wird auf bekannte Weise das Isoeugenol mit Säuren ausgefällt.

Verfahren zur Darstellung des cyclischen Kohlensäureesters vom Protocatechualdehyd von H. Pauly (D. R. P. Nr. 190 788) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Dichlorpiperonal mit wasserfreien Säuren behandelt, die durch Anhydrisierung oder Zersetzung Wasser abgeben. — 2 k gut getrocknetes Dichlorpiperonal werden mit 1 k wasserfreier Oxalsäure innig gemischt und auf 120 bis 130° erhitzt, was eine allmähliche Verflüssigung der Masse unter Entwickelung eines Gasgemisches, bestehend aus 2 Teilen Chlorwasserstoff und je 1 Teil Kohlensäure und Kohlenoxyd, zur Folge hat. Nach Beendigung der Reaktion kann man entweder das entstandene Carbonat aus einem passenden Lösungsmittel, z. B. Toluol, kristallisieren oder es durch Destillation im Vakuum reinigen. Protocatechualdehydcarbonat bildet farblose, trikline Kristalle, die bei 122° schmelzen. Es siedet unter einem Druck von 13 mm unzersetzt bei 160°, unter Luftdruck bei 289° (unkorr.). Es ist schwer löslich in Wasser und Äther, kaltem Benzol und Toluol, leicht in siedendem Toluol, Aceton und Alkoholen. — Verwendet man an Stelle von Oxalsäure Ameisensäure, so genügt schon eine Temperatur von 80 bis 90°, während die Umsetzung mit Bernsteinsäure erst bei 160 bis 170° erfolgt. Im ersteren Falle wird Kohlenoxyd, im letzteren Bernsteinsäureanhydrid nebenher gebildet außer Chlorwasserstoff.

Verfahren zur Herstellung von Aldehyden aus aromatischen Verbindungen mit der Seitenkette C_3H_5 durch Oxydation mit Ozon von E. Ch. Spurge (D. R. P. Nr. 192 565) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Oxydation in Gegenwart einer wässerigen Bisulfitlösung durchführt. Isoeugenol 75 k, Lösung von saurem schwefligsaurem Natron (36° Bé.) 50 k, Wasser 50 k werden in einem geeigneten Behälter einem Strom von ozonhaltiger Luft ausgesetzt. Während der Oxydation wird stündlich eine Lösung von saurem schwefligsaurem Natron zugesetzt, um das durch den Strom der ozonhaltigen Luft abgeführte Wasser zu ersetzen und beständig einen Überschuß an saurem schwefligsaurem Natron zu erhalten. Die Einwirkung des Ozons auf das Bisulfit ist sehr gering. Aus dem Produkt kann das Vanillin in der bei Aldehyden üblichen Weise isoliert werden. — Die Verwendung eines schwefligsauren Salzes bei der Oxydation von Isosafrol und Anethol ist gleichfalls vorteilhaft; da aber die schwefligsaure Verbindung der entstehenden Aldehyde (Helio-

tropin, Piperonal) und Aubepin (Anisal) viel weniger löslich in Wasser ist als das schwefligsaure Vanillin, muß die Menge des verwendeten Wassers größer sein, um ein Verdicken der Oxydationsmasse zu vermeiden.

Verfahren zur Darstellung von Riechstoffen aus Pseudojonon von Haarmann & Reimer (D. R. P. Nr. 183 855) besteht darin, daß Pseudojonon mit Dimethylsulfat behandelt und das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf destilliert wird. Pseudojodonon wird in die fünffache Menge Dimethylsulfat eingetragen und die Mischung einige Zeit sich selbst überlassen. Die Reaktion tritt bereits nach kurzer Zeit ein. Es ist aber zur Vollendung vorteilhaft, die Masse 10 bis 15 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen und sie dann nach 1 Stunde auf 40° zu erwärmen. Das Reaktionsprodukt wird am besten direkt mit Wasserdampf übergetrieben, wobei das zuerst übergehende Dimethylsulfat gesondert aufzufangen ist. Das darauf destillierende Öl wird mit Natronlauge gut durchgeschüttelt und im Vakuum rektifiziert. Es wird die unter 12 mm Druck zwischen 105 und 135° übergehende Fraktion gesondert aufgefangen. Durch Kochen des Öles mit schwachsaurer Bisulfitlösung läßt sich das in dem Öl vorhandene Jonon (meist α-Jonon) in Lösung bringen. Dieser Lösung werden die übrigen Reaktionsprodukte mit Äther entzogen. Diese vom Jonon befreiten Produkte sind sowohl für sich, wie in der ursprünglichen Mischung mit Jonon als Riechstoffe verwertbar. Sie bestehen zum Teil aus Ketonen, zum Teil aber aus Stoffen, welche sich nicht mit Ketonreagenzien, z. B. mit Semicarbazid verbinden, trotzdem aber sauerstoffhaltig sind.

Verfahren zur Darstellung künstlicher Wohlgerüche von Schimmel & Cp. (D. R. P. Nr. 180 719) ist dadurch gekennzeichnet, daß mit künstlichen oder natürlichen Riechstoffen bez. Mischungen derselben oder ätherischen Ölen das bei 142 bis 145° unter 2 mm Druck siedende Keton $C_{15}H_{28}O$ vom spez. Gewicht 0,9268 bis 0,9320 bei 15° und dem Brechungsindex n_D 25° = 1,4790, dessen Semicarbazon den Schmelzpunkt 133 bis 134° besitzt, in reinem Zustande oder in einem Grade der Reinheit, welcher mindestens der aus dem rohen Moschusöl bei der Vakuumdestillation erhältlichen Fraktion von 105 bis 158° Siedepunkt entspricht, vermischt wird. Das durch Wasserdampfdestillation gewonnene rohe Moschusöl wurde mit alkoholischer Kalilauge etwa 1 Stunde erwärmt, dann nach Zusatz von Wasser und Kochsalz ausgeäthert und im Vakuum fraktioniert. Die erste Fraktion enthält basisch reagierende Bestandteile und hat einen höchst unangenehmen Geruch. Die Dämpfe der Fraktion geben mit einem mit Salzsäure benetzten Fichtenspan Pyrrolreaktion. Das neue Keton findet sich vorwiegend in der zweiten Fraktion und kann daraus durch weiteres Fraktionieren rein gewonnen werden. Das Keton, Muskon genannt, besitzt die Eigenschaft eines sehr feinen Moschusgeruches, der frei von allen unangenehmen Beigerüchen des natür-

lichen Moschussekretes ist. Außerdem hat es außerordentliche Ausgiebigkeit, ist leicht löslich in Alkohol und ätherischen Ölen.

Verfahren zur Darstellung von Vanillin aus Guajacol durch Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure in Gegenwart von Salzsäure und Chlorzink von A. Roesler (D. R. P. Nr. 189 037) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion in Gegenwart von Infusorienerde durchführt. 25 k Infusorienerde werden mit einer wässerigen Lösung, enthaltend 25 k Chlorzink, zu einem dicken Brei angeteigt, getrocknet und bei nicht zu hoher Temperatur ausgeglüht. Nach dem Pulvern der Masse wird ihr eine Lösung von 5 k Guajacol, 3 k Cyanwasserstoffsäure und 50 k Benzol zugegeben und die ganze Mischung durch Rühren verarbeitet, so daß die Absorption durch die Infusorienerde gleichmäßig vor sich geht. Indifferente Lösungsmittel, wie Äther, Chloroform, Essigäther, Tetrachlorkohlenstoff, scheinen den Verlauf der Reaktion mehr oder weniger zu beeinträchtigen. In die Masse leitet man während einiger Stunden und unter ständigem Rühren bis zur Sättigung langsam trockenes Salzsäuregas ein. Nach 48 Stunden hat sich das Reaktionsgemisch rötlich gefärbt. Zur Beschleunigung der Reaktion kann auch etwas erwärmt werden, wobei das Gefäß wegen entweichender Blausäure geschlossen wird. Man trägt nun die ganze Masse in 100 bis 150 *l* kochendes Wasser ein, filtriert die Kieselgur ab, zieht das gebildete Vanillin nebst unverändertem Guajacol mit Äther aus und trennt diese beiden, wie bekannt, durch die Bisulfitverbindung des Vanillins. Das erhaltene Vanillin wird am besten aus siedendem Ligroin umkristallisiert und zeigt den Schmelzpunkt von 80 bis 81°. Die Ausbeuten betragen bei gut geleiteter Operation bis zu 70 Proz. der angewandten Menge Guajacol.

Verfahren zur Darstellung von Cumarincarbonsäure von Haarmann & Reimer (D. R. P. Nr. 189 252) besteht darin, daß man gleiche Moleküle Salicylaldehyd und Cyanessigsäure in kalter wässeriger Lösung in Gegenwart von Alkali zu o-Oxybenzylidencyanessigsäure kondensiert und diese durch Kochen mit Mineralsäuren in Cumarincarbonsäure überführt. 100 Teile Chloressigsäure werden in 200 bis 300 Teilen Wasser gelöst, mit Soda oder Potasche neutralisiert und alsdann mit 80 Teilen gepulvertem Cyankalium oder der äquivalenten Menge Cyannatrium auf einmal versetzt. Man erwärmt bis zum Eintritt der sehr lebhaften Reaktion, nach deren Beendigung man die nunmehr die Cyanessigsäure enthaltende Lösung sich auf etwa 30 bis 35° abkühlen läßt. Nun werden 120 Teile Salicylaldehyd, gelöst in der äquivalenten Menge wässerigen Alkalis, zulaufen gelassen, worauf man die gelbe klare Lösung etwa $^1/_2$ Stunde sich selbst überläßt. Nach Ablauf dieser Zeit hat sich die Kondensation ohne weitere Wärmezufuhr vollzogen, was man daran erkennt, daß eine Probe beim Ansäuern keinen öligen Aldehyd, sondern feste gelbe o-Oxybenzylidencyanessigsäure abscheidet. Man versetzt jetzt mit 450 bis 500 Teilen konzentrierter Salzsäure spez. Gewicht 1,19 und bläst sogleich Wasser-

dampf ein. Die gelbe voluminöse Oxybenzylidencyanessigsäure geht allmählich in Lösung, während eine sehr geringe Menge Salicylaldehyd mit den Wasserdämpfen übergeht. Während des weiteren Kochens beginnt dann fast plötzlich die Cumarincarbonsäure sich in Kristallen abzuscheiden. Wenn sich die Abscheidung nicht mehr vermehrt und die zuvor orangegelbe Lösung hellgelb geworden ist, unterbricht man die Wasserdampfdestillation und läßt völlig erkalten. Die Cumarincarbonsäure wird abgesaugt, gepreßt und zur Entfernung von Spuren anhaftender Salzsäure zweckmäßig im Vakuum getrocknet; sie ist sofort rein und zeigt den richtigen Schmelzpunkt 187 bis 188°.

Der Vorlauf des finnländischen Kienöles enthält nach O. Aschan (Z. angew. 1907, 1811): 1. Einfache Aldehyde; 2. Furane (Furan, Sylvan, Dimethylfuran?); 3. Benzolkohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, m-Xylol); 4. α-Diketone der aliphatischen Reihe (Diacetyl, Acetylpropionyl?; außerdem liegt in der Fraktion 120 bis 140° eine derartige Substanz vor); 5. Fettsäuremethylester (isoliert wurde nur das Methylisobutyrat); 6. Furfurol (in kleiner Menge in den Fraktionen 140 bis 160°). Außerdem sind, aus der starken Kaliumpermanganatreaktion zu schließen, 7. nicht unbeträchtliche Mengen ungesättigter Substanzen (Kohlenwasserstoffe?) vorhanden, deren Natur nicht festgestellt worden ist. Da Diacetyl und seine Homologen durch Alkalien, hier Kalk, zu alkylierten Chinonen der Benzolreihe kondensiert werden, welche auch mit Wasserdämpfen leicht flüchtig sind, war außerdem das Vorhandensein 8. dieser alkylierten Chinone zu erwarten. Wenn es sich um die Befreiung des Kienöls von denjenigen Substanzen handelt, welche durch ihren scharfen Geruch und die gelbe Farbe seine Anwendbarkeit beeinträchtigen, so spielen die Benzolkohlenwasserstoffe und die Fettsäureester (in unverseiftem Zustande) hierbei keine Rolle. Dasselbe gilt auch von dem Furan und seinen Homologen, welche einen verhältnismäßig schwachen ätherischen Geruch besitzen. Dagegen sind es die Aldehyde, die ungesättigten Körper, vor allem aber das Diacetyl und seine Homologen und die Chinone, welche den Geruchssinn affizieren und, wie die letztgenannten, außerdem farbig sind. Auf die Entfernung dieser Körper kommt es also in erster Linie bei der Reinigung des Kienöls an. Zur Entfernung dieser Körper kommen in Betracht 1. Schwefelsäure; 2. Bisulfitlauge bez. schweflige Säure und 3. Natronlauge. Von diesen Reagenzien könnte die Sulfitlauge bez. schweflige Säure, welche die Entfernung der Chinone bez. Aldehyde bezwecken, event. wegfallen, da das Öl öfters schon bei der Behandlung mit Schwefelsäure Schwefeldioxyd bez. schweflige Säure entwickelt. Durch Anwendung der Schwefelsäure werden die Furane, z. T. die Aldehyde, die ungesättigten Verbindungen, vielleicht auch die Körper vom Typus des Diacetyls affiziert. Da sie aber auf die Terpene nicht einwirken darf, muß sie mäßig konzentriert sein. Schließlich bewirkt die Anwendung der wässerigen Natronlauge das Neutralisieren des mit Schwefelsäure behandelten Öls, und außerdem dient sie zur Kondensation des Diacetyls und seiner Homologen.

Die Gewinnung von Terpentinöl aus Abfallholz in Nordamerika beschreibt J. E. Teeple (J. Chemical 1907, 811); die bis jetzt angewandten Verfahren sind wenig vorteilhaft und meist verlustbringend.

Die Farbenreaktionen der Harzessenz (Pinolin) beschreibt C. Grimaldi (Chemzg. 1908, 1145).

Terpinen, Sabinen und Terpineol untersuchte O. Wallach (Ber. deutsch. 1907, 575 u. 596), F. W. Semmler (das. S. 432) die Fencholensäure, Terpinen und Terpene (das. S. 751, 1120 u. 2959), ferner das Sandelholzöl (das. S. 1124, 3101 u. 3321) und das Umbellulon (das. S. 5017). — Myrtenöl und Teresantalsäure untersuchten F. W. Semmler und K. Bartelt (das. S. 1363 u. 4465), Semmler und A. Hofmann (das. S. 3521) das Cedernholzöl.

Wachholderöle untersuchte J. Rodié (Rev. Chim. 9, 444; Chemzg. Rep. 1907, 326).

Die Gewinnung von ätherischen Rohölen auf Samoa empfiehlt O. Thiele (Chemzg. 1907, 629). An haltbareren Rohstoffen, welche auch einen längeren Transport ertragen könnten, kämen folgende Drogen in Betracht: Die knolligen und duftreichen Wurzeln des Mumutagrases (einer Andropogonart), die Früchte von ifi-ifi (Parinarium laurinum) und laga'ali (Agleia edulis), die Harze des Ma'foa- und Ma'ali-Baumes, die Blätter von Togai (Acronychia) und der Sigesbeckia orientalis, ferner von Nuanua (Nelitris vitiensis), von Lau'maie, Lau'maile (Alyxiaarten) und des Usibaumes (Evodia hortensis), Citrusarten u. s. w. An Blütenmaterialien würden außer Ylang-Ylang noch in Betracht zu ziehen sein: Pua (mehrere Gardenia-Arten), Sunibaum (Drymispermum Burnettianum), Fala- oder Fasablüten, Fuemanogi und Fuemaga (Cestrum-Arten), Mao (Melochria odorata).

Den Einfluß der Destillationszeit auf die Zusammensetzung ätherischer Öle bespricht Birkenstock (Mon. sc. 1906, 352).

Farbstoffe.

1. **Indigo.** Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und dessen Homologen aus den entsprechenden aromatischen Glycinen durch Erhitzen mit Alkalihydroxyden in Gegenwart von Alkalimetallen von L. Lilienfeld (D. R. P. Nr. 189 021) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion bei vermindertem Druck ausführt. 3 bis 4 k Ätzkali oder Ätznatron oder eines Gemisches beider, 0,5 k Natrium, 1 k Phenylglycinkalium werden innig gemischt und im luftverdünnten oder luftleeren Raume, wie er z. B. durch Anwendung einer Wasserstrahlpumpe erzielt wird, auf etwa 200 bis 250° erhitzt. Nach

vollzogener Reaktion, die man z. B. an der Farbe des Reaktionsgemisches erkennen kann, wird die im Vakuum erkaltete Schmelze in Wasser gelöst und die Lösung entweder auf Indoxyl oder in bekannter Weise unmittelbar auf Indigo verarbeitet. Nach diesem Beispiel erzielt man 80 bis 90 Proz. der theoretischen Indigoausbeute und darüber. An Stelle des Natriums kann man auch die entsprechende Menge einer oder mehrerer Legierungen dieses Alkalimetalles mit Erfolg verwenden.

Verfahren zur Darstellung von Indoxylderivaten aus aromatischen Glycinen unter Anwendung von Alkaliamid als Kondensationsmittel oder aus anderen, bekanntermaßen unter dem Einflusse dieses Kondensationsmittels Indoxylderivate liefernden Verbindungen, der Deutschen Gold- und Silber-Scheide-Anstalt (D. R. P. Nr. 180 394), ist dadurch gekennzeichnet, daß man das Alkaliamid während der Indoxylschmelze im Innern der Reaktionsmischung ganz oder teilweise herstellt. In einem geschlossenen, mit Rührwerk versehenen Schmelzkessel schmilzt man 1 k Ätzkaliätznatrongemisch, trägt 110 g Natrium ein, nachdem man vorher durch Einleiten von Ammoniak die Luft verdrängt hat; man gibt nun unter fortwährendem langsamen Einleiten von Ammoniak 425 g Phenylglycinkali in kleinen Portionen hinzu. Nachdem alles Phenylglycinkali eingetragen ist, was etwa $^3/_4$ Stunden erfordert, erhitzt man noch kurze Zeit unter weiterem Einleiten von Ammoniak, um so die Reaktion zu Ende zu führen. Die Temperatur wird bei 200° gehalten. Die Einleitung des Ammoniaks erfolgt durch ein Rohr, welches von oben so weit in die Schmelze hineingeht, als das Rührwerk gestattet. Die Geschwindigkeit des Ammoniakzuflusses wird so geregelt, daß während der Schmelzdauer etwa 20 *l* Ammoniak zugeführt werden. Diese sehr geringe Ammoniakmenge läßt sich voraussichtlich noch wesentlich beschränken. Außerdem wird vermieden, daß die gebildeten Indoxylderivate längere Zeit mit überschüssigem Alkaliamid in Berührung bleiben, was nach diesseitiger Erfahrung nicht günstig ist. Man erhält auf diese Weise bis zu 220 g Indigo. — Um die 110 g Natrium in Natriumamid überzuführen, würden etwa 120 *l* Ammoniak nötig sein, während jetzt nur 20 *l* Ammoniak gebraucht werden. Ferner wird die Herstellung der Indoxylderivate in einer Operation ausgeführt, während bisher immer zwei Operationen nötig waren, die Herstellung von Amid und dann die eigentliche Indoxylschmelze. Arbeitet man unter Verwendung derselben Menge Ätznatronätzkali und Phenylglycinkali unter Hinzugabe von 190 g Natriumamid in der Weise, wie im Beispiel angegeben, so erhält man etwa 168 g Indigo.

Die Indigountersuchung besprechen Orchardson, Wood und W. P. Bloxam (J. Chemical 1907, 4). Bergtheil und R. V. Briggs (das. S. 182) sind anderer Ansicht.

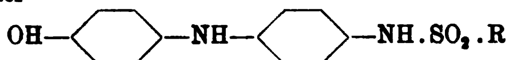
Der Indigohandel von Britisch Indien geht weiter zurück. Die Ausfuhr betrug in cwts:

	Calcutta	Madras	anderen Häfen	zusammen	Wert Rupien
1896/97	—	—	—	169700	43700000
1901/02	55038	25400	9312	89750	18522554
1902/03	29403	32242	3732	65377	12056819
1903/04	29858	24414	6138	60410	10762026
1904/05	30029	11901	7322	49252	8346073
1905/06	19062	7756	4368	31186	5863777
1906/07	19309	11159	4634	35102	7004773

2. **Schwefelfarbstoffe.** Zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen läßt die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 181987) Schwefel und Schwefelalkalien auf Indophenole in siedender alkoholischer Lösung einwirken. 5 Teile des Indophenols aus p-Aminophenol und α-Naphthylamin werden in 50 Teilen Alkohol gelöst, mit einer Lösung von 13 Teilen Schwefel und 25 Teilen Schwefelnatrium in 5 Teilen Wasser versetzt und im Wasserbade etwa 24 Stunden lang zum Sieden erhitzt. In der Flüssigkeit befindet sich alsdann die Leukoverbindung eines blauen Farbstoffes; man kann dieselbe entweder durch Fällen mit Kochsalz abscheiden oder aber nach vorherigem Einblasen von Luft in die verdünnte Lösung den Farbstoff selbst ausscheiden. Der Farbstoff ist in Wasser nur wenig löslich, leicht löslich dagegen in Natronlauge mit rotvioletter Farbe und in Schwefelnatrium unter gleichzeitiger Reduktion der Lösung, die jedoch an der Luft bald wieder die ursprüngliche blaue Farbe annimmt. Der Farbstoff färbt Baumwolle in schwefelnatriumhaltiger Flotte direkt blau an. — Verwendet man das aus p-Aminophenol und Äthyl-o-toluidin entstehende Indophenol und verarbeitet dasselbe wie vorhin, so erhält man nach dem Einleiten von Luft in die verdünnte Reaktionslösung einen blauen Farbstoff, der in Wasser schwer, in Natronlauge leicht mit rotvioletter Farbe und sehr leicht in Schwefelnatrium unter Bildung der Leukoverbindung löslich ist. Der Farbstoff erzeugt auf ungebeizter Baumwolle sehr reine indigoblaue Töne. — 5 Teile des aus p-Aminophenol und Äthyl-α-naphthylamin erhältlichen Indophenols werden in 100 Teilen Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 13 Teilen Schwefel und 25 Teilen Schwefelnatrium in 5 Teilen Wasser versetzt. Man erhitzt die Mischung etwa 24 Stunden zum Sieden und erhält beim Aufarbeiten des Reaktionsgemisches einen reinblau färbenden Farbstoff. Derselbe löst sich in Wasser nicht auf, leicht dagegen in Natronlauge mit rotvioletter Farbe und in Schwefelnatrium unter Bildung der Leukoverbindung. — Das aus p-Aminophenol und 1.2-Naphthylaminsulfosäure entstehende Indophenol liefert, in gleicher Weise, ein dunkles Pulver, das in Wasser oder Natronlauge mit blauer Farbe löslich ist und in Schwefelnatrium unter gleichzeitiger Bildung der Leukoverbindung in Lösung geht. Der Farbstoff erzeugt auf ungebeizter Baumwolle klare grünblaue Töne, die bei der Nachoxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in ein reines Blau übergehen.

Zur Darstellung blauer Schwefelfarbstoffe behandelt die Aktien-Ges. für Anilinfabrikation (D. R. P.

Nr. 192 530) Arylsulfoderivate des Aminooxydiphenylamins der allgemeinen Formel



mit Natriumpolysulfosulfid und spaltet aus dem primär entstehenden Produkt die Arylsulfogruppe durch Einwirkung von Mineralsäuren ab. 180 Teile p-Toluolsulfo-p-amino-p'-oxydiphenylamin werden mit 620 Teilen kristallisiertem Schwefelnatrium und 310 Teilen Schwefel nach Zusatz von 275 Teilen Wasser 48 Stunden unter Rückfluß gekocht. Man erhält eine gelbbraune Lösung, aus der man den gebildeten Farbstoff durch Ausblasen mit Luft isoliert. Der getrocknete Farbstoff bildet ein kupferglänzendes Pulver, das sich leicht in Wasser mit reinblauer Farbe löst. Baumwolle wird in blauen Tönen angefärbt; die Färbungen sind jedoch säureunecht. — Um aus dem so erhaltenen Produkt die Arylsulfogruppe zu elimieren, löst man 1 Teil desselben in 3 Teilen konzentrierter Schwefelsäure unter Rühren auf, gießt die Masse auf Eis und trennt den ausgeschiedenen Niederschlag durch Filtration von der sauren Mutterlauge; durch Auswaschen mit Wasser und zum Schluß mit etwas Sodalösung kann man den Farbstoff vollkommen von der Schwefelsäure befreien und erhält alsdann nach dem Trocknen eine bronzeglänzende Masse, welche sich in Wasser nicht mehr direkt, sondern erst nach Zusatz von Schwefelnatrium auflöst. Der Farbstoff erzeugt auf Baumwolle in schwefelnatriumhaltigem Bade blaue Färbungen, welche säurebeständig sind und sich durch Licht- und Waschechtheit auszeichnen. — Die Herstellung des den Arylsulforest enthaltenden Zwischenproduktes kann anstatt in wässeriger Lösung auch in verdünnter alkoholischer Lösung oder in alkoholischer Lösung ausgeführt werden; ebenso kann man anstatt der p-Toluolsulfoverbindung die Benzolsulfoverbindung des p.p'-Aminooxydiphenylamins anwenden.

Verfahren zur Darstellung gelber Wollfarbstoffe der Aktienges. für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 192 890) besteht darin, daß man den aus tetrazotierter Thioanilindisulfosäure und Phenol erhältlichen Disazofarbstoff alkyliert. — 42 k des Natriumsalzes der Thioanilindisulfosäure werden in wässeriger Lösung unter Anwendung von 120 k Salzsäure von 12° Bé. und 14 k Nitrit tetrazotiert. Die Tetrazoverbindung läßt man einfließen in eine wässerige Lösung von 20 k Phenol in 25 k Natronlauge von 40 Bé. und 44 k calcinierte Soda. Nach beendeter Kombination wird die Flüssigkeit durch Zusatz von Säure nahezu neutralisiert und der Farbstoff mit Salz gefällt. Für die Alkylierung ist es nicht erforderlich, den Farbstoff zu trocknen, sondern man kann den ausgeschiedenen Farbstoff direkt weiter verarbeiten. Zu diesem Zweck löst man z. B. die wie vorstehend erhaltene Menge des Farbstoffs in 4 hl Alkohol und erhitzt nach Zusatz von 26 k Bromäthyl und einer konz. wässerigen Lösung von 24 k Natronlauge (40° Bé.) in geschlossenem Gefäß etwa 12 Stunden auf 60 bis 70°. Nach beendeter Äthylierung wird der Alkohol abdestilliert, der Farbstoff in

Wasser aufgenommen und durch Zusatz von Kochsalz gefällt, ev. nach vorheriger Neutralisation der alkalischen Lösung. — Der aus 42 k thioanilindisulfosaurem Natrium und 20 k Phenol erhaltene Farbstoff wird nach entsprechendem Zusatz von Salzsäure mit Kochsalz ausgefällt und abgepreßt. Der feuchte Preßkuchen wird alsdann mit 320 k Alkohol und 24 k Natronlauge (40° Bé.) in das Phenolat übergeführt; nach Zusatz eines Überschusses von Jodmethyl erhitzt man 6 Stunden in einem Wasserbad von etwa 60°. Alsdann wird der Alkohol abdestilliert und der Rückstand aus Wasser umgelöst, indem man den Farbstoff mit Kochsalz ausfällt. Das so erhaltene Produkt erzeugt auf Wolle, aus essigsaurem Bade gefärbt, walkechte Färbungen von einer klaren gelben Nuance. — Anstatt vermittels Bromäthyl kann die Äthylierung auch vermittels Chloräthyl oder anderen Alkylierungsmitteln, wie z. B. äthylschwefelsaurem Natron u. s. w., vorgenommen werden.

Verfahren zur Darstellung von schwefelhaltigen Farbstoffen der Badischen Anilin- & Sodafabrik (D. R. P. Nr. 184 445) besteht darin, daß man die einen alkylamidierten Thiazinring enthaltenden Farbstoffe in saurer Lösung mit Oxydationsmitteln behandelt. Es werden z. B. 100 Teile Methylenblau in der Hitze gelöst in einer Mischung von 6000 Teilen Wasser und 112,5 Teilen konzentrierter Schwefelsäure. In die zum Sieden erhitzte Lösung läßt man während 2 Stunden eine Lösung von 62,5 Teilen Kaliumbichromat tropfen und hält noch etwa 2 Stunden im Sieden. Hierauf wird abfiltriert, erkalten gelassen und der gebildete Farbstoff mit Kochsalz ausgesalzen. Durch Umkristallisieren aus verdünnter Kochsalzlösung wird derselbe in stark grün glänzenden Kriställchen erhalten. Sowohl durch sein Absorptionsspektrum als auch durch das Verhalten seiner Lösung gegenüber Ammoniak oder Natronlauge unterscheidet er sich deutlich vom Methylenblau, indem z. B. durch verdünnte Natronlauge ein vollständiger Farbenumschlag eintritt, während eine Methylenblaulösung ihre Färbung behält. — Wendet man an Stelle von Methylenblau andere, einen alkylamidierten Thiazinring enthaltende Farbstoffe, z. B. das tetraäthylierte Thionin oder das aus Monoalkyl-p-toluylendiaminthiosulfonsäure und Monoalkyl-o-toluidin entstehende symmetrische Dialkylthionin (Neumethylenblau N), Toluidinblau, Methylenviolett u. s. w. an, so erhält man gleichfalls Farbstoffe, welche bedeutend rotstichiger färben als das Ausgangsmaterial. Der Grad der Nuancenänderung hängt von der Menge des angewandten Oxydationsmittels ab; ebenso kann man statt Bichromat auch andere Oxydationsmittel in saurer Lösung einwirken lassen.

Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Badischen Anilin- & Sodafabrik (D. R. P. Nr. 186 990) besteht darin, daß Anthracen oder dessen Derivate, mit Ausnahme des Anthrachinons und seiner Derivate, mit Schwefel, mit oder ohne Zusatz von Metallen, Metalloxyden, -hydroxyden oder -salzen oder Gemischen derselben, erhitzt werden. 100 k Anthracen (96- bis 98proz.) und

300 k Schwefel werden so lange auf 250° erhitzt, bis die Schwefelwasserstoffentwickelung aufgehört hat. Die Masse kann entweder direkt zum Färben verwendet werden oder aber man extrahiert sie zweckmäßig mit Schwefelnatrium, um überschüssigen Schwefel zu entfernen. Der Farbstoff ist unlöslich in Wasser, Alkalien, Säuren sowie in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — 100 k Anthracen (96- bis 98proz.) und 300 k Schwefel werden bis zur Beendigung der Schwefelwasserstoffentwickelung auf 350 bis 360° erhitzt. Die Aufarbeitung des Farbstoffes geschieht wie vorhin. — 100 k Anthracen (96- bis 98proz.), 300 k Schwefel und 75 k Natronhydrat werden wie vorhin in Farbstoff übergeführt. Es bildet sich hierbei in geringeren Mengen neben dem Hauptfarbstoff ein in Wasser mit grüner Farbe lösliches Nebenprodukt, das Baumwolle viel weniger intensiv anfärbt und gegebenenfalls durch Ausziehen mit Wasser, Schwefelnatrium u. s. w. abgetrennt werden kann. — In obigen Beispielen kann man an Stelle von Anthracen dessen Derivate verwenden, ferner lassen sich statt bez. gleichzeitig mit Natronhydrat andere Metallhydroxyde oder Metalloxyde oder Metallsalze sowie Metalle anwenden.

Verfahren zur Darstellung eines blauen Küpenfarbstoffs der Badischen Anilin- & Sodafabrik (D. R. P. Nr. 186465) besteht darin, daß man das Dinitrodianthrachinonylamin, welches durch Behandeln von 1.2'-Dianthrachinonylamin in Nitrobenzolsuspension mit Salpetersäure erhältlich ist, mit Schwefelalkali verschmilzt. Wird Dianthrachinonylamin (erhältlich durch Kondensation von 1-Aminoanthrachinon mit 2-Chloranthrachinon) in der mehrfachen, z. B. 10- bis 20fachen Menge Nitrobenzol suspendiert, mit 1 Teil Salpetersäure von 48° Bé. bei 60 bis 80°, während etwa 1 Stunde gerührt, scheidet sich ein schön kristallisierter Nitrokörper aus, der nach dem Ergebnis der Elementaranalyse Dinitrodianthrachinonylamin ist. Beim $^1/_2$stündigen Kochen mit verdünnter Natronlauge (z. B. 30° Bé.) wird dieser Nitrokörper nicht verändert. Beim Erhitzen mit 10 Teilen Phenylhydrazin erhält man eine prächtig violette Schmelze, aus welcher sich beim Erkalten oder beim Verdünnen mit Alkohol ein Körper abscheidet, der sich in konzentrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe löst. Das Produkt färbt Baumwolle in der alkalischen Hydrosulfitküpe nicht an. Wird der Nitrokörper mit Traubenzucker und Natronlauge behandelt, so erhält man eine gelbe Küpe, aus welcher Baumwolle ebenfalls nicht angefärbt wird. Wird nun dieses Dinitrodianthrachinonylamin mit wässerigen Schwefelalkalien (Na_2S, NaSH) oder mit Zinnchlorür in verdünnter saurer oder alkalischer Lösung behandelt (kocht man z. B. 10 g des Nitrokörpers mit 200 g Wasser und 25 g Natriumsulfhydrat), so scheidet sich ein dunkler kristallinischer Körper aus, der, mit Hydrosulfit und Natronlauge geküpt, Baumwolle nicht bez. nur ganz schwach rötlich anfärbt. Ebensowenig entstehen Küpenfarbstoffe, wenn man das Dinitrodianthrachinonylamin mit einer 10proz. Schwefelnatriumlösung oder mit einer verdünnten sauren oder alkalischen Zinnsalzlösung kocht.

— Wenn man aber das Dinitrodianthrachinonylamin mit Schwefelnatrium verschmilzt, z. B. 1 Teil desselben in geschmolzenes Schwefelnatrium (5 Teile $Na_2S + 9$ aq.) unter Zusatz von festem Natronhydrat (2 Teile) bei Wasserbadtemperatur einträgt, so entsteht ein neuer Küpenfarbstoff. Verdünnt man die Schmelze nach etwa 2 Stunden mit Wasser, so wird der Farbstoff in unlöslicher Form abgeschieden. Falls er in ganz reiner Form erhalten werden soll, kann er nach Maßgabe des Verfahrens des Patentes 135407 mittels alkalischer Hydrosulfitlösung umgeküpt werden. Die Reduktion des Nitrokörpers (mittels verdünnter alkalischer Hydrosulfitlösung) kann mit der Herstellung der Küpe nicht in einer Operation vereinigt werden, da sich in der wässerigen Hydrosulfitlösung der eingangs erwähnte nicht färbende Körper bildet.

Verfahren zur Darstellung von schwefelhaltigen Küpenfarbstoffen der Badischen Anilin- & Sodafabrik (D. R. P. Nr. 190477) besteht darin, daß man die nach dem französischen Patent 367709 oder dessen Zusatz Nr. 6584 bei Anwendung von 180° nicht wesentlich überschreitenden Temperaturen darstellbaren Leukoverbindungen mit alkalischen Oxydationsmitteln in der Kälte oder mit sauren Oxydationsmitteln behandelt und die erhaltenen Produkte mit Alkalien oder Erdalkalien erhitzt. — Die nach dem franz. Pat. 367709 aus 32 Teilen des Kondensationsprodukts von Thiosalicylsäure und Formaldehyd gewonnene Alkalischmelze, welche die Leukoverbindung enthält, wird in 500 Teilen Wasser gelöst und unter Eiskühlung mit einer Auflösung von 40 Teilen Ferricyankalium in 200 Teilen Wasser versetzt, wobei die blaßgelbe Lösung in rot umschlägt. Nach einigen Minuten wird angesäuert, das in blaßroten Flocken abgeschiedene Oxydationsprodukt abgesaugt, mit kaltem Wasser nachgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. — Dasselbe ist sehr empfindlich gegen Luft und Wärme, durch deren Einwirkung es sich bald rot färbt, in heißem Wasser ist es nur sehr schwer löslich, dagegen löst es sich mit Leichtigkeit in Alkalien, Soda und Bicarbonat, wobei eine rötlichgelbe Flüssigkeit entsteht. In Alkohol ist das Produkt mäßig löslich, desgleichen in Eisessig. Statt der Leukoverbindung kann mit dem gleichen Erfolg auch die aus Thiosalicylsäure und Chloral dargestellte Leukoverbindung in kalter alkalischer Lösung benutzt werden; fernerhin können zur Oxydation in beiden Fällen auch andere alkalische oder saure Oxydationsmittel, z. B. heiße saure Eisenchloridlösungen verwendet werden. — Das so erhaltene Oxydationsprodukt wird noch feucht in 400 Teilen 20proz. Natronlauge oder der entsprechenden Menge Kalkwasser gelöst, dann wird aufgekocht und der in Flocken abgeschiedene rote Küpenfarbstoff (sog. Thioindigo) abgesaugt, mit heißem Wasser gewaschen und getrocknet.

Die Darstellung gelber Sulfinfarbstoffe geschieht nach L. Casella & Co., G. m. b. H. (D. R. P. Nr. 180162) durch Erhitzen von Dehydrothio-p-toluidin (oder dessen höher geschwefelten Derivaten) und Benzidin (oder Thiobenzidin) zusammen mit Schwefel

auf 180° überschreitende Temperaturen und Überführung der Schmelzprodukte in lösliche Farbstoffe durch Erhitzung mit Lösungen von Alkalisulfiden oder Ätzalkalien. — Ein Gemisch von 16 k Dehydrothiotoluidin, 19 k Benzidin und 70 k Schwefel wird in einem Backofen 12 Stunden auf 210° erhitzt. Die Schmelze wird gemahlen und in 240 k geschmolzenes Schwefelnatrium krist. eingetragen; man erhitzt dann so lange auf 120 bis 125°, bis eine Probe sich in Wasser klar löst. Man verdünnt mit 6 hl Wasser, filtriert die Lösung und fällt den Farbstoff mit 75 k Salzsäure oder einem der anderen bekannten Fällungsmittel aus. — Im Pat. 97 285 ist angegeben, daß durch Erhitzen von Dehydrothiotoluidin mit Polysulfiden auf 300 bis 320° olivgelbe Farbstoffe erhalten würden. Diese Angabe ist jedoch nur für die Sulfosäuren dieser Basen zutreffend, die Basen selbst geben mit Polysulfiden erhitzt keine färbenden Produkte. Auch durch Erhitzen mit Schwefel allein erhält man aus Dehydrothiotoluidin keine Farbkörper, sondern nur die unter Zusatz von Benzidin bez. Thiobenzidin hergestellten Schmelzen ergeben Produkte, die durch Aufschließen in Farbkörper übergehen.

Die Darstellung eines violetten Schwefelfarbstoffs geschieht nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 191 863) durch Erhitzen des durch gemeinsame Oxydation von p-Aminophenol mit p-Xylenol ($CH_3 : CH_3 : OH = 1 : 4 : 5$) erhältlichen Indophenols bez. des demselben entsprechenden p-Oxyphenyl-p_1-oxyxylylamins mit Polysulfiden. Es werden z. B. 13,6 k p-Xylenol in 225 *l* verdünnter Natronlauge, ententhaltend 12 k NaOH, gelöst. Bei 0° fügt man eine Lösung von 14,6 k salzsaurem p-Aminophenol hinzu und oxydiert unter Hinzufügung von Eis mit einer Lösung von Natriumhypochlorit, entsprechend 3,2 k freiem Sauerstoff, die rasch unter gutem Rühren eingetragen wird. Nach $^1/_2$ Stunde fällt man die intensiv blau gefärbte Lösung mit Salzwasser. Hierbei fällt das Natriumsalz des gebildeten Indophenols in grünglänzenden Kristallen aus, die nach dem Abfiltrieren direkt zur Farbstoffbildung verwendet werden können. Um das Indophenol ganz rein zu erhalten, was für die Weiterverarbeitung besonders vorteilhaft ist, fällt man durch vorsichtigen Zusatz von Säure aus der Lösung des Natronsalzes das freie Indophenol. Man erhält es so als zinnoberrotes Kristallpulver, welches sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol mit roter Farbe löst. Versetzt man die warme alkoholische Lösung mit heißem Wasser bis zur beginnenden Trübung, so scheidet sich beim Erkalten das Indophenol in roten Kristallen ab, die bei 154° schmelzen. Die Reduktion des Indophenols kann mit Schwefelnatrium oder anderen Reduktionsmitteln, wie z. B. Zinkstaub, ausgeführt werden; das so erhaltene p-Oxyphenyl-p_1-oxyxylylamin ist ein in kaltem Wasser schwer, in heißem etwas leichter löslicher farbloser Körper vom Schmelzpunkt 158°. — Zur Darstellung des Farbstoffs werden 28 k p-Oxyphenyl-p_1-oxyxylylamin oder die entsprechende Menge Indophenol in der Wärme in die konzentrierte Lösung von 80 k kristallisiertem Schwefelnatrium eingetragen. Man gibt dann 32 k Schwefel hinzu und dickt ein, bis die Siedetemperatur etwa 120°

erreicht hat. Dann erhitzt man unter Rückfluß 12 bis 16 Stunden. Nach dieser Zeit ist der Farbstoff fast vollständig in kristallinischer Form abgeschieden. Man verdünnt mit wenig Wasser, filtriert, wäscht mit etwas Wasser aus und trocknet. Das so gewonnene Natronsalz des Farbstoffs bildet kleine bräunlich metallglänzende Kristalle, die sich in Wasser mit violetter Farbe lösen. Auf Zusatz von Schwefelnatrium geht die Farbe der Lösung nach blau über. Durch Säuren wird aus den Lösungen des Natronsalzes die freie Farbsäure als rotvioletter Niederschlag gefällt. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Farbstoffsäure mit blauvioletter Farbe. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle bei Gegenwart von Schwefelnatrium in echten tiefvioletten Tönen. — Die Farbstoffbildung kann auch nach anderen Methoden, wie z. B. in alkoholischer Lösung, im geschlossenen Gefäß u. s. w. vorgenommen werden. — Oder in die warme alkoholische Lösung von 40 k Schwefelnatrium (krist.) in 120 *l* Alkohol trägt man 12 k des Natriumsalzes des Xylylindophenols ein; nach erfolgter Reduktion, die durch den Umschlag der Farbe von blau nach braun zu erkennen ist, fügt man 21 k Schwefel hinzu und kocht 2 bis 3 Tage am Rückflußkühler, bis keine unveränderte Base mehr nachzuweisen ist. Der gebildete Farbstoff scheidet sich aus und wird durch Abfiltrieren gewonnen.

Verfahren zur Darstellung von grünen Schwefelfarbstoffen der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron (D. R. P. Nr. 187823) besteht darin, daß man die aus p-Aminophenol oder seinen Chlorsubstitutionsprodukten und α-Naphthylarylsulfamiden darstellbaren Indophenole oder die daraus erhältlichen Leukoindophenole mit Alkalipolysulfiden bei Gegenwart von Kupfersalzen oder metallischem Kupfer erhitzt. 109 Teile p-Aminophenol werden in 1000 Teilen Wasser und 140 Teilen Natronlauge 35° Bé. gelöst, eine Lösung von 297 Teilen α-Naphthyl-p-tolylsulfamid in 1000 Teilen Wasser und 210 Teilen Natronlauge 35° Bé. zugegeben, mit Eis gekühlt, und eine Lösung von Natriumhypochlorit, welche 32 Teilen Sauerstoff entspricht, zufließen gelassen. Während der Oxydation soll die Temperatur nicht über 0° steigen. Das Indophenol scheidet sich hierbei harzartig aus und wird direkt verschmolzen. Zur Darstellung des Leukoindophenols wird zu der Oxydationsflüssigkeit eine konzentrierte Lösung von 360 Teilen Schwefelnatrium gegeben und auf 75° erwärmt, die entstandene fast klare Lösung filtriert und durch Säure das gebildete Phenylnaphthylaminderivat als gelbbrauner Niederschlag gefällt. Es wird als feuchter Preßkuchen weiter verarbeitet, da es sich beim Trocknen schon wieder etwas oxydiert. Seine alkalische Lösung färbt sich an der Luft schnell blauviolett, die alkoholisch alkalische Lösung reinblau. — In diesem Verfahren können an Stelle von p-Aminophenol dessen Chlorsubstitutionsprodukte verwendet werden, α-Naphthyltoluolsulfamid kann durch α-Naphthylbenzolsulfamid ersetzt werden. — Oder 46 Teile des aus p-Aminophenol und α-Naphthyl-p-toluolsulfamid erhaltenen Indophenols oder die entsprechende Menge Leukoindophenolpaste werden in

eine Schmelze aus 168 Teilen Schwefelnatrium (kristallisiert), 67 Teilen Schwefel und etwas Wasser eingetragen, eine Lösung von 8 Teilen Kupfersulfat oder 2 Teilen Kupferpulver zugegeben, bis zu einer Innentemperatur von 120° eingedampft und dann noch 20 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Die grüne Schmelze wird mit 1000 Teilen Wasser verdünnt, heiß von geringen Verunreinigungen abfiltriert und der Farbstoff durch Einblasen von Luft gefällt. Er bildet nach dem Trocknen ein grünschwarzes Pulver, welches in Wasser schwer löslich ist, sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer, in Schwefelalkalien mit grüner Farbe löst. Auf Baumwolle erzeugt der Farbstoff grüne Nuancen von hervorragender Waschechtheit. — Indophenole oder Leukoindophenole, welche statt aus p-Aminophenol aus Chloraminophenolen, oder statt aus α-Naphthyltoluolsulfamid aus α-Naphthylbenzolsulfamid aufgebaut wurden, können in gleicher Weise in grüne Schwefelfarbstoffe übergeführt werden, welche alle im wesentlichen gleiche Nuance und Eigenschaften besitzen.

Verfahren zur Herstellung klarer bordeauxroter Schwefelfarbstoffe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 181125) besteht darin, daß man die mit Azinstickstoff alkylierten Safraninone mit Schwefel und Schwefelalkalien erhitzt. — 10 Teile des Farbstoffes, erhalten aus p-Nitrosophenol und Monoäthyl-m-toluylendiamin ($C_1H_3 : N_2H_2 : NH_4C_2H_5$) werden mit 55 Teilen kristallisiertem Schwefelnatrium, 25 Teilen Schwefel nach Verkochen eines Teiles des Wassers auf etwa 110 bis 135° so lange am Rückflußkühler erhitzt, bis keine Farbstoffzunahme mehr zu konstatieren ist. Das in Alkalihydrat und auch in Schwefelalkalien ganz unlösliche Safraninon geht hierbei eigentümlicherweise rasch in Lösung. Der gebildete Farbstoff kann aus der Lösung der Schmelze mit Säuren oder Luft ausgefällt werden. Es löst sich leicht in Schwefelalkalien und färbt auf Baumwolle ein sehr schönes, klares Bordeaux. — Setzt man an Stelle der genannten Äthobase die entsprechende aus Monomethyl-m-toluylendiamin erhältliche Methobase, so wird ein Farbstoff von denselben Eigenschaften erhalten. — In derselben Weise reagiert z. B. die Benzylbase (aus Benzyl-m-toluylendiamin), ferner die vom p-Aminophenol durch Substitution sich ableitenden Derivate, wie z. B. die Farbbasen, welche aus o-Chlor-p-aminophenol, p-Amino-o-kresol, p-Aminosalicylsäure, p-Aminophenol-o-sulfosäure einerseits und monoalkylierten m-Toluylendiaminen andererseits erhältlich sind. Die Nuancen der so erhaltenen Farbstoffe unterscheiden sich kaum voneinander. — Geht man mit der Temperatur höher, z. B. auf 140 bis 160°, so werden etwas blauere Produkte erhalten. — Die Farbstoffbildung kann auch in alkoholischer Lösung mit oder Druck vorgenommen werden, wozu zweckmäßig Natriumpenta- oder -tetrasulfid in wasserfreier oder wasserarmer Form benutzt wird.

Verfahren zur Herstellung von bordeauxroten bis violetten Schwefelfarbstoffen der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 181327) besteht darin, daß man die aus im hydroxylierten Kern halogenisierten hydroxylierten

Azinen mittels Schwefelalkali entstehenden schwefelhaltigen Zwischenprodukte mit Schwefel in schwefelalkalischer Lösung behandelt. — In die bei mehrstündigem Erhitzen auf 110 bis 140° erhaltene Schmelze aus 10 Teilen des salzsauren dichlorierten Oxyazins, welches durch Verkochen des Indophenols aus o-o-Dichlor-p-aminophenol und m-Toluylendiamin mit Weldonschlamm erhalten wird, und 40 Teilen Schwefelnatrium rührt man, nachdem die Bildung des schwefelhaltigen Zwischenproduktes beendigt ist, allmählich etwa 20 Teile Schwefel und zweckmäßig noch etwa 10 Teile Schwefelnatrium bei etwa 110° ein und hält bei dieser Temperatur so lange, bis die Farbstoffbildung beendigt ist. Die Schweflung kann auch bei noch niederer oder höherer Temperatur durchgeführt werden. — Die Schmelze färbt direkt ein Bordeauxrot von guter Echtheit; die Färbungen werden durch Wasserstoffsuperoxyd röter. Der Farbstoff kann in für Schwefelfarben üblicher Weise, z. B. durch Fällen mit Säuren, Ausrühren mit Luft allein oder mit Luft und Natronlauge oder Fällen mit Bicarbonat isoliert werden. Es bildet ein rotbraunes Pulver, das in verdünnten Säuren, sowie in Eisessig unlöslich ist; konzentrierte Schwefelsäure löst mit violetter Farbe. Die Lösung in Schwefelnatrium ist in der Kälte bräunlich violettrot, die Lösung in heißer Natronlauge ist rotbraun. — Verwendet man statt des m-Toluylendiamins die äquivalente Menge m-Phenylendiamin, so wird durch Verschmelzen von 10 Teilen des aus dem Indophenol erhaltenen schwefelhaltigen chlorfreien Zwischenproduktes mit 30 Teilen Schwefelnatrium und 15 Teilen Schwefel bei etwa 110° mit oder ohne Rückflußkühler ein Farbstoff erhalten, der isoliert ein schwärzliches Pulver darstellt, welches in verdünnten Säuren und Eisessig unlöslich, in konzentrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe, in Schwefelnatrium mit violetter, in heißer Natronlauge mit brauner Farbe löslich ist. Auf Baumwolle werden im schwefelnatriumhaltigen Bade bordeauxrote Töne erzeugt, die etwas blauer sind als die mittels der Farbstoffe nach Beispiel I erhaltenen. — Der auf dieselbe Weise aus dem schwefelhaltigen Umwandlungsprodukt, welches dem Indophenol aus m-Chlor-p-aminophenol und m-Toluylendiamin entspricht, erhaltene Schwefelfarbstoff ist löslich in konzentrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe, in heißer Natronlauge mit rotbrauner, in warmer Schwefelnatriumlösung mit violetter Farbe. Auf Baumwolle erzeugt er in schwefelalkalischem Bade ein Bordeaux von etwas gelberer Nuance als der vorbeschriebene, aus dichloriertem, nicht kernmethyliertem Oxyazin. — Ersetzt man das vorgenannte m-Chloroxyazin durch das entsprechende o-Chloroxyazin (aus dem Indophenol: o-Chlor-p-aminophenol + m-Toluylendiamin), so erhält man einen dem aus dem dichlorierten Produkt hergestellten, in seinen Eigenschaften überaus ähnlichen Farbstoff. — In diesen Beispielen lassen sich die am Azinstickstoff nicht alkylierten Ausgangsprodukte durch die entsprechenden alkylierten, sowie die entsprechenden arylierten Derivate: Halogensafraninone, Halogensafranole (z. B. durch direkte Halogonisierung oder durch Aufbau aus aryliertem m-Aminophenol gewonnen) ersetzen.

Verfahren zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen von Kalle & Co., Akt.-Ges. (D. R. P. Nr. 186 860) besteht darin, daß man die aus o-Nitrophenol mit den Diazoverbindungen leicht flüchtiger Amine dargestellten Azofarbstoffe mit Schwefel und Schwefelalkalien verschmilzt. Eine Lösung von 42 k Schwefelnatrium, 8,5 k Schwefel in 100 *l* Wasser erhitzt man in einem mit Destillationsrohr versehenen Kessel auf 70° und fügt alsdann 24,5 k Benzolazo-o-nitrophenol hinzu. Die Mischung wird nun unter Abdestillieren des Anilins und Ersatz des verdampfenden Wassers 5 Stunden auf etwa 120° erhitzt. Der fertig gebildete Farbstoff ist dann teilweise in Lösung, teilweise abgeschieden; durch Aussäuern mit Salzsäure wird er vollständig ausgefällt, filtriert und getrocknet. Wird die Schwefelmenge des obigen Ansatzes auf 20 k erhöht, so entsteht ein grünstichigeres Schwarz. Das neue Produkt ist in Wasser und Alkohol unlöslich, in Schwefelalkalien und verdünnten Alkalien löst es sich mit blaugrüner Farbe, durch verdünnte Säuren wird der Farbstoff völlig ausgefällt. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit blauvioletter Farbe.

Verfahren zur Darstellung gelber Sulfinfarbstoffe der Chinophthalonreihe der Gesellschaft für chemische Industrie (D. R. P. Nr. 189 943) besteht darin, daß die Thiophthalsäurederivate mit Chinolinderivaten kondensiert werden. β-Sulfophthalsäure wird in Form ihrer Salze mit Phosphorchloriden behandelt, wonach durch Behandlung des Reaktionsgemisches mit Eiswasser das Sulfochlorid der Phthalsäure abgeschieden wird. Durch Reaktion des letzteren, z. B. mittels Zinkstaub, entsteht die β-Thiophthalsäure als eine gelbgefärbte kristallinische Masse. Dieselbe löst sich in Äther, Benzol, Aceton und Alkohol sowie auch in heißem Wasser. Mit Alkalien und Erdalkalien entstehen gelbgefärbte und sehr leicht lösliche Salze. Das Bleisalz wird bei Vermischen von Thiophthalsäurelösungen mit Bleiacetatlösung als amorphe gelbgefärbte Fällung erhalten. Der Schmelzpunkt der Thiophthalsäure ist nicht scharf und liegt zwischen 160 bis 170°, wobei dieselbe unter Anhydridbildung Wasser abgibt. Zur Farbstoffbildung werden 20 Teile Thiophthalsäure und 20 Teile β-Naphthochinaldin in einem mit Ölbad geheizten Emailkessel und Rühren bei 150° zusammengeschmolzen, wobei starkes Aufschäumen der Masse eintritt. Die Temperatur wird innerhalb 4 Stunden auf 200° gesteigert und einige Stunden so gehalten, bis die Kondensation zu Ende geführt ist. Die erstarrte harte Schmelze wird nach dem Erkalten fein gepulvert und kann direkt Verwendung finden, oder der Farbstoff wird weiter gereinigt, z. B. durch Auflösen der Schmelze in verdünnter warmer Schwefelnatriumlösung, Filtration der Lösung von etwa zurückbleibenden unlöslichen Partikeln und Ausfällen der Farbstoffe aus dem Filtrat mittels Salzsäure. Durch Abfiltrieren und Auswaschen des Niederschlages wird der Farbstoff in einer für Druckereizwecke geeigneten Paste erhalten. Durch Pressen, Trocknen und Mahlen in feste Form gebracht, bildet derselbe ein orangegelbes Pulver. Der Farbstoff löst sich in Schwefelalkalien

oder in Alkalien unter Zusatz von Reduktionsmitteln unter Bildung der orangegelbgefärbten Alkalisalze. Auf ungebeizte Baumwolle färbt der Farbstoff in schwefelnatriumalkalischem Bade in der Nuance der Farbstoffalkalisalze ein Orangegelb, das durch Verhängen an der Luft oder durch Behandlung mit Oxydationsmitteln, z. B. durch eine Chromkalipassage, in ein sehr reines Gelb von vorzüglicher Wasch- und Lichtechtheit übergeht. — Der Farbstoff kann nach den für die Küpenfarbstoffe üblichen Methoden im Baumwolldruck sowie auch zum Färben und Drucken der Wolle und Seide Verwendung finden. — Werden an Stelle von Naphthochinaldin gewöhnliches Chinaldin oder dessen Substitutionsprodukte oder an Stelle der Thiophthalsäure verwendet, so entstehen auf ganz analoge Weise gelbe Thiochinophthalonfarbstoffe.

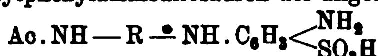
Thiazine untersuchte R. Gnehm (J. prakt. 1907, 401), F. Fichter (Ber. deutsch. 1907, 4420) Sulfinazofarbstoffe.

Schwefelfarbstoffe bespricht C. Schwalbe (Z. angew. 1907, 435), R. Möhlau (das. S. 1733) Schwefelfarbstoffe aus Diphenylaminderivaten.

3. **Farbstoffe der Benzolgruppe.** Verfahren zur Darstellung von grünen Säurefarbstoffen der Triphenylmethanreihe der Akt.-Ges. für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 185 547) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Arylsulfosäureester des Salicylaldehyds bez. seiner Homologen mit Alkylbenzylanilinsulfosäuren kondensiert und die so erhaltenen Leukosulfosäuren oxydiert. In einer Mischung von 90 Teilen Wasser und 100 Teilen Alkohol löst man 28 Teile p-Toluolsulfosalicylaldehyd und 58,2 Teile Äthylbenzylanilinsulfosäure unter Zusatz von 10 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und kocht so lange, bis der Aldehyd verschwunden ist. Alsdann destilliert man den Alkohol ab und gießt den Rückstand in 500 Teile Wasser, wodurch sich die Leukodisulfosäure zunächst in der Wärme als weißes Harz abscheidet, das beim Abkühlen alsbald erstarrt. Zur Oxydation löst man 84 Teile der so erhaltenen Leukosulfosäure mittels 11 Teile Soda in etwa 1600 Teilen Wasser auf, setzt unter gutem Rühren 75 Teile einer Bleisuperoxydpaste (33 Proz. PbO_2) zu und läßt alsdann die berechnete Menge Essigsäure einfließen. Nach beendeter Oxydation wird das Blei mit der berechneten Menge Schwefelsäure ausgefällt, filtriert und der Farbstoff aus dem Filtrat mit Glaubersalz ausgeschieden, abgesaugt und getrocknet. Das so in Form einer kupferglänzenden Masse erhaltene Produkt färbt Wolle in saurem Bade in rein grünen Tönen an; die Färbungen zeichnen sich durch gute Waschechtheit aus. — Verwendet man an Stelle des Salicylaldehydesters 28 Teile p-Toluolsulfo-p-homosalicylaldehyd, so gelangt man in derselben Weise wie dort zu einem Farbstoff, der dem ersteren sehr ähnlich ist und sich von ihm durch seine etwas gelbere Nuance unterscheidet. — Führt man die Kondensation in entsprechender Weise unter Anwendung des p-Toluolsulfo-o-homosalicylaldehyds aus und oxydiert die erhaltene Leukodisulfosäure zum Farbstoff, so erhält man ein Produkt, das eben-

falls Wolle in saurem Bade grün färbt und das den oben beschriebenen Produkten in allen seinen Eigenschaften gleicht. An Stelle der Toluolsulfosäureester kann man sich auch der Benzolsulfosäureester bedienen; ebenso kann die Äthylbenzylanilinsulfosäure durch die Methylbenzylanilinsulfosäure ersetzt werden. — Die so erhältlichen Farbstoffe lösen sich in Wasser mit grüner Farbe; Alkohol bewirkt in der Kälte teilweise, in der Hitze völlige Lösung mit grüner Nuance.

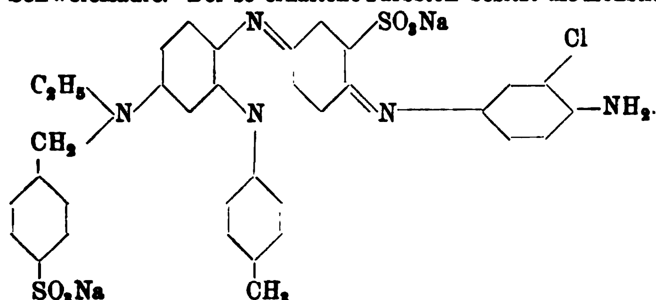
Verfahren zur Darstellung von Wolle blau färbenden Sulfosäuren der Safraninreihe. Die Akt.-Ges. für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 186 597) hat gefunden, daß acidylierte p-Diaminoanylphenylaminsulfosäuren der allgemeinen Konstitution



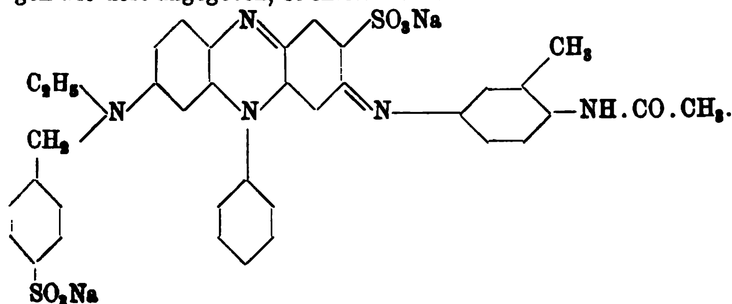
$$Ac.NH-R-NH.C_6H_3<\begin{matrix}NH_2\\SO_3H\end{matrix}$$

mit Benzylalkylanilinsulfosäuren sich leicht zu Indaminen zusammen oxydieren lassen, welche ihrerseits bei Gegenwart primärer aromatischer Amine, wie Anilin, Toluidin u. s. w., weiter oxydiert zu wasserlöslichen Farbstoffen führen, welche auf Wolle in saurem Bade blaue Nuancen erzeugen. Die Monoacidyl-p-diaminodiphenylaminsulfosäuren werden in der Weise erhalten, daß man entweder p-Nitrochlorbenzolsulfosäure auf acidylierte p-Diamine einwirken läßt oder das Reaktionsprodukt von Nitrochlorbenzolsulfosäure auf 1 Mol. eines p-Diamins acidyliert und die auf dem einen oder anderen Wege erhaltenen Produkte reduziert. — Es werden z. B. 16 k Acet-p-diaminodiphenylaminsulfosäure und 15 k Äthylbenzylanilinsulfosäure zusammen unter Zusatz der 2 Mol. entsprechenden Menge Natronlauge in 5 hl kalten Wassers gelöst und mit 16 k einer Natriumbichromatlösung von 42 Proz. CrO_3-Gehalt versetzt. Das Gemisch läßt man bei 0° unter Rühren in 33 *l* verdünnte 30proz. Essigsäure einlaufen. Die Indaminbildung tritt sofort ein. Nach etwa $^1/_2$ Stunde gibt man 5 k Anilin hinzu und läßt 8 k Bichromatlösung langsam eintropfen. Die Farbe geht dabei allmählich in Blau über. Sodann führt man den Farbstoff in das Natriumsalz über, filtriert vom Chromoxyd ab und salzt den Farbstoff aus; nach dem Trocknen bildet derselbe ein bronzeglänzendes Pulver, das sich in Wasser mit rein blauer Farbe löst und Wolle aus saurem Bade in klarer blauer Nuance anfärbt. Beim Versetzen der wässerigen Farbstofflösung mit Natronlauge schlägt die blaue Farbe in Rot um; durch Ansäuern wird die ursprüngliche Farbe wieder hergestellt. Zusatz von Essigsäure oder Mineralsäure bringt nur eine ganz geringe Veränderung der Farbe der wässerigen Lösung hervor. Beim Erwärmen mit mäßig verdünnter Schwefelsäure wird die Acetylgruppe abgespalten. Der so erhaltene neue Farbstoff unterscheidet sich im Aussehen kaum von dem ursprünglichen. In Wasser ist er sehr gut löslich mit reinblauer Farbe; diese Lösung wird auf Zusatz von Essigsäure oder Mineralsäure etwas röter. Aus essigsaurem Bade auf Wolle gefärbt erzeugt er rein blaue Nuancen, die erheblich grünstichiger sind als die mit dem unverseiften Farbstoff erhaltenen Färbungen. — Oder 17,8 k Acetyl-p-diamino-m-chlor-diphenyl-

amin-o'-sulfosäure und 15 k Äthylbenzylanilinsulfosäure werden zusammen unter Zugabe der 2 Mol. entsprechenden Menge Natronlauge in 5 hl Wasser gelöst. Die kalte Lösung wird mit 16 k einer 42 Proz. CrO_3 enthaltenden Bichromatlösung versetzt und die Mischung in 33 *l* 30proz. Essigsäure fließen gelassen, wobei durch Einwerfen von Eis dafür gesorgt wird, daß die Temperatur 0° nicht wesentlich übersteigt. Sobald die Indaminbildung, die sofort einsetzt, beendigt ist, gibt man 5,5 k p-Toluidin, gelöst in 26 *l* verdünnter Essigsäure, dazu und läßt langsam 8 k Bichromatlösung eintropfen. Die grüne Indaminfarbe geht dabei allmählich in Blau über. Zum Schluß säuert man mit 34 *l* Essigsäure an, läßt noch einige Zeit rühren, kocht auf, fällt das Chromoxyd mit Soda, filtriert und salzt aus. Durch Umlösen aus Wasser wird der Farbstoff gereinigt. Es ist nach dem Trocknen und Mahlen ein kristallinisches, rotbraunes Pulver, das in Wasser mit blauer Farbe gut löslich ist. Aus essigsaurem Bade wird Wolle mit schön blauer Farbe angefärbt; die Nuance ist etwas grünstichiger als bei dem nach Beispiel I erhaltenen nicht abgespaltenen Farbstoff. — Die Abspaltung der Acetylgruppe erfolgt ebenfalls durch Erwärmen mit mäßig verdünnter Mineralsäure, beispielsweise Schwefelsäure. Der so erhaltene Farbstoff besitzt die Konstitution:

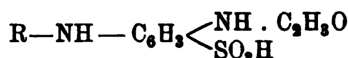


Er färbt Wolle aus essigsaurem Bade in rein blauen Nuancen an, die auch hier erheblich grünstichiger sind als die mittels des unverseiften Farbstoffs erhaltenen Färbungen. — Nimmt man statt der in Beispiel I verwendeten Acetdiaminodiphenylaminsulfosäure die äquivalente Menge (18,5 k) Acetyl-p-diaminophenyltolylamin-o-sulfosäure und arbeitet im übrigen wie dort angegeben, so entsteht ein Farbstoff von der Konstitution:



Er färbt Wolle aus essigsaurem Bade in blauen Tönen an und geht durch Abspaltung der Acetylgruppe in einen Farbstoff über, der ebenfalls erheblich grünstichigere Töne als der nicht verseifte Farbstoff erzeugt. — An Stelle des verwendeten Bichromats lassen sich auch andere geeignete Oxydationsmittel verwenden, wie beispielsweise Natriumhypochlorit, Bleisuperoxyd, Eisenchlorid u. s. w. — An Stelle der Äthylbenzylanilinsulfosäure läßt sich auch Methylbenzylanilinsulfosäure anwenden; ebenso können an Stelle des Anilins andere primäre aromatische Basen benutzt werden. Es entstehen in diesen Fällen Safraninsulfosäuren, welche Wolle in saurem Bade blau färben.

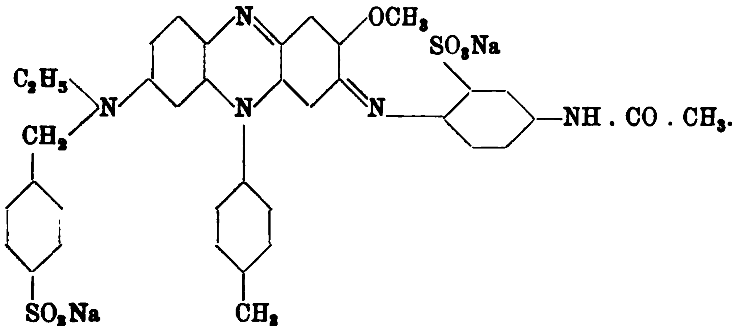
Verfahren zur Darstellung von blauen Wollfarbstoffen der Safraninreihe. Die Akt.-Ges. für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 186 598) hat gefunden, daß blaue Wollfarbstoffe der Safraninreihe erhalten werden können, indem man monoacidylierte para-Monoamino-arylphenylaminsulfosäuren der allgemeinen Konstitution



$$R—NH—C_6H_3<\begin{matrix}NH\,.\,C_2H_3O\\SO_3H\end{matrix}$$

mit freier Parastellung mit Alkylbenzyl-paraphenylendiaminsulfosäuren (erhalten durch Reduktion von Nitrosoalkylbenzylanilinsulfosäuren) zusammen oxydiert und die zunächst entstehende Indaminsulfosäure nunmehr mit primären Aminen zusammen oxydiert. Zu den erwähnten Acidylmonoaminoarylphenylaminsulfosäuren gelangt man, indem man para-Nitrochlorbenzolsulfosäure auf primäre aromatische Amine mit freier Parastellung, wie Anilin, ortho-Toluidin, ortho-Anisidin, einwirken läßt, die so erhaltenen Nitrodiphenylaminsulfosäuren reduziert und alsdann acidyliert. — Es wird z. B. eine Lösung von 10,5 k Monoacet-p-aminodiphenylaminsulfosäure in 3 hl Wasser mit einer Auflösung von 10,16 k Äthylbenzyl-p-phenylendiaminsulfosäure in 6 hl Wasser versetzt und auf 0° gekühlt. Zu der Mischung gibt man 11 k einer mit 35 *l* verdünnter 30proz. Essigsäure angesäuerten Bichromatlösung von 42 Proz. CrO_3 und läßt einige Zeit bei 0° rühren. Danach wird eine Auflösung von 4 k p-Toluidin in 17 *l* 30proz. Essigsäure zugegeben und 5,3 k Bichromatlösung einlaufen gelassen. Man läßt rühren, bis die Farbe in Blau übergegangen ist, kocht auf, versetzt mit Soda, filtriert und isoliert den Farbstoff in üblicher Weise. Nach dem Trocknen stellt derselbe ein bronzeglänzendes Pulver dar. — Der so erhaltene Farbstoff erzeugt auf Wolle aus essigsaurem Bade gefärbt tief blaue Färbungen mit einem Stich ins rötliche. Sein Verhalten beim Versetzen der wässerigen Farbstofflösung mit Natronlauge oder beim Zusatz von Essigsäure oder Mineralsäure zur wässerigen Lösung sowie sein Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure sind bis ins einzelne dem des entsprechenden in Beispiel 1 des Pat. 186 597 beschriebenen Farbstoffs sehr ähnlich. Beim Erwärmen mit mäßig verdünnten Mineralsäuren wird die Acetylgruppe abgespalten. Der so erhaltene Farbstoff unterscheidet sich in dem Aussehen kaum von dem ursprünglichen. In

Wasser ist er gut löslich mit rein blauer Farbe; die Lösung wird auf Zusatz von Essigsäure oder Mineralsäure etwas röter; aus essigsaurem Bade auf Wolle gefärbt erzeugt er schöne blaue Nuancen, die erheblich grünstichiger sind als die mit dem unverseiften Farbstoff erhaltenen. — Ersetzt man die Monoacet-p-amino-diphenylaminsulfosäure durch die äquivalente Menge (11,2 k) Monoacet-p-amino-o'-methoxydiphenylamin-o-sulfosäure und verfährt im übrigen ganz wie angegeben, so erhält man einen Farbstoff folgender Konstitution:



Derselbe unterscheidet sich von dem entsprechenden Farbstoff des 1. Beispiels lediglich durch den Hinzutritt der Methoxygruppe; er ist in seinen Reaktionen letzterem bis ins einzelne sehr ähnlich und erzeugt auf Wolle aus essigsaurem Bade ebenfalls tiefblaue Färbungen mit einem Stich ins rötliche. Durch Abspaltung der Acetylgruppe geht er in den entsprechenden Farbstoff mit freier Amidogruppe über, der Wolle aus essigsaurem Bade in schönen blauen Nuancen anfärbt, die bedeutend grünstichiger sind als die mit dem nicht entacetylierten Farbstoff erhaltenen. In seinem sonstigen Verhalten ist der Farbstoff dem noch die Acetylgruppe enthaltenden außerordentlich ähnlich. — Verwendet man an Stelle der Monoacet-p-aminodiphenylaminsulfosäure die äquivalente Menge (11,3 k) Monoacet-p-amino-o'-chlordiphenylamin-o-sulfosäure und ferner an Stelle der Äthylbenzylphenylendiaminsulfosäure die äquivalente Menge (9,7 k) Methylbenzyl-p-phenylendiaminsulfosäure, sowie an Stelle des p-Toluidins Anilin (3,1 k) und arbeitet im übrigen wie in Beispiel 1 angegeben, so erhält man einen Farbstoff. Statt der Derivate der Acet-p-aminodiphenylaminsulfosäure können andere Derivate oder Homologe derselben verwendet werden, bei deren Darstellung von dem Kondensationsprodukt aus p-Nitrochlorbenzolsulfosäure und anderen Derivaten des Anilins, wie z. B. o- oder m-Toluidin, Chloranisidin u. s. w. ausgegangen wird. Ebenso können statt des Anilins oder p-Toluidins andere primäre aromatische Basen benutzt werden. — An Stelle des Bichromats lassen sich auch geeignete Oxydationsmittel verwenden, wie beispielsweise Natriumhypochlorit, Bleisuperoxyd, Eisenchlorid u. s. w.

Verfahren zur Herstellung von violetten und blauen Wollfarbstoffen der Safraninreihe der Akt.-Ges. für

Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 193472) ist dadurch gekennzeichnet, daß man p-Nitro-p[1]-aminodiphenylaminsulfosäuren mit sekundären oder tertiären Aminen bez. deren Sulfosäuren zu Indaminen zusammenoxydiert, letztere durch Einwirkung primärer aromatischer Basen bez. deren Sulfosäuren und eines Oxydationsmittels in Safraninsulfosäuren überführt und diese eventuell mit reduzierenden Mitteln behandelt. — 33 k des Natriumsalzes der p-Nitro-p[1]-aminodiphenylaminmonosulfosäure, 31 k des Natriumsalzes der Äthylbenzylanilinsulfosäure werden in 6 hl kalten Wassers gelöst und durch Zufließenlassen einer kalten Lösung von 20 k Bichromat und 20 k Salzsäure von 20° Bé. oxydiert; es tritt sofort die Bildung der Indaminsulfosäure ein. Zu der grüngefärbten Lösung dieser Säure fügt man eine konz. wässerige Lösung von 20 k sulfanilsaurem Natrium und 20 k Bichromat und wärmt dann auf, bis eine klare rotviolette Lösung entstanden ist. Man filtriert die Lösung vom ausgeschiedenen Chromoxydhydrat ab und fällt das gebildete Safranin durch Zusatz von Kochsalz aus. Dasselbe färbt Wolle in saurem Bade in violetten Tönen an. — 33 k p-nitro-p[1]-aminodiphenylaminmonosulfosaures Natrium, 47,7 k dibenzylanilindisulfosaures Natrium werden in wässeriger Lösung mittels 20 k Bichromat und 21,8 k vorher mit Wasser verdünnter Schwefelsäure zum Indamin oxydiert; man gibt alsdann 14,4 k salzsaures p-Toluidin, in Wasser gelöst, hinzu, läßt eine Lösung von 13,6 k Natriumacetat einfließen und führt die Oxydation zum Safranin alsdann durch Zusatz von 20 k Bichromat und darauffolgendes Erwärmen, wie in Beispiel 1 beschrieben, aus. Der entstandene Farbstoff wird aus der vorher filtrierten Lösung durch Zusatz von Kochsalz ausgeschieden. — In den vorstehenden Beispielen kann an Stelle der Äthylbenzylanilinsulfosäure auch die Methylbenzylanilinsulfosäure oder die Benzylanilinsulfosäure benutzt werden, wobei Farbstoffe ähnlicher Art entstehen; ebenso kann man die Sulfanilsäure ersetzen durch Metanilsäure oder durch Chloranilinsulfosäure. Für den glatten Verlauf der Reaktion ist es von Wert, wenn das primär entstehende Indamin in der Kälte oder beim Erwärmen löslich ist, weil nur unter diesen Umständen die Safraninbildung beim Zusammenoxydieren mit einem Amin oder einer Aminosulfosäure rasch und leicht verläuft. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich, wenn bei der Bildung des Indamins der eine Komponent ein nicht sulfuriertes Produkt ist, wie z. B. Dimethylanilin, als zweiten Komponenten nicht die Monosulfosäure, sondern die Disulfosäure des Nitroaminodiphenylamins anzuwenden. — Die Reduktion der wie vorstehend erhaltenen nitrierten Safranine läßt sich in verschiedener Weise ausführen, und zwar sowohl mit sauren Reduktionsmitteln, wie z. B. Eisen und Salzsäure, als auch in neutraler Lösung, z. B. mit Eisenpulver allein; man kann aber zur Reduktion auch alkalische Reduktionsmittel, wie z. B. Schwefelnatrium, benutzen. 1 Teil der nach Beispiel 1 dargestellten Nitrosafraninsulfosäure wird in 10 Teilen Wasser gelöst und die schwach angesäuerte Lösung mittels fein gemahlenen Eisens reduziert; die Beendigung der Reaktion, bei welcher

je nach der Menge des angewendeten Reduktionsmittels auch ein mehr oder weniger großer Teil des Safranins zur Leukoverbindung reduziert wird, läßt sich daran erkennen, daß die Lösung des Endproduktes nicht mehr rotviolett, sondern blau ist, bez. insofern Reduktion zur Leukoverbindung eingetreten war, sich zu einer blau gefärbten Lösung oxydiert. — Wenn die Reduktion in neutraler Lösung ausgeführt wird, so ist es vorteilhaft, unter Erwärmung zu arbeiten. Die Aufarbeitung erfolgt in der Weise, daß man die Lösung von dem Eisen abfiltriert, bez. insofern in saurer Lösung reduziert wurde, vor dem Abfiltrieren zunächst mit Soda alkalisch macht und aus der erhaltenen Lösung den Farbstoff mit Kochsalz ausfällt. Derselbe scheidet sich in Form messingglänzender kristallinischer Blättchen ab und erzeugt auf Wolle in saurem Bade blaue Färbungen. — Soll die Reduktion mittels Schwefelnatrium vorgenommen werden, so digeriert man die Lösung von 10 Teilen der Nitrosafraninsulfosäure in 100 Teilen Wasser mit einer wässerigen Lösung von 5 Teilen Schwefelnatrium bei mäßiger Temperatur, bis der oben beschriebene Farbenwechsel eingetreten ist. Das Endprodukt wird durch Fällen mit Kochsalz ausgeschieden. — Die Nitrofarbstoffe färben Wolle in saurem Bade rot bez. rotviolett, während die Aminofarbstoffe blaue Nuancen erzeugen. Im übrigen ist das Verhalten der Nitrofarbstoffe dem der Aminofarbstoffe sehr ähnlich.

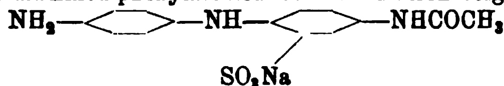
Verfahren zur Darstellung von grünen Farbstoffen der Triphenylmethanreihe der Badischen Anilin- & Sodafabrik (D. R. P. Nr. 186 989) besteht darin, daß man alkylierte Diaminobenzhydrole kondensiert mit 2.6-Dinitrodiphenylamin-4.3'-disulfosäure oder 2.4-Dinitrodiphenylamin-6.3'-disulfosäure bez. solchen Derivaten dieser beiden Säuren, bei denen die zweite Parastellung zur Imidogruppe ebenfalls nicht besetzt ist, und die erhaltenen Leukoverbindungen oxydiert. — Die Leukosulfosäuren liefern bei der Oxydation wertvolle Farbstoffe, welche Wolle in grünen, alkalibeständigen Tönen anfärben; die Färbungen besitzen hervorragende Wasch-, Walk- und Dekaturechtheit. Das Egalisierungs- und Durchfärbevermögen der Farbstoffe entspricht den höchsten Anforderungen. — In eine heiße Lösung von 282,5 Teilen Dinitrochlorbenzolsulfosäure in etwa der siebenfachen Menge Wasser läßt man innerhalb $^1/_2$ Stunde eine konzentrierte wässerige Lösung von 173 Teilen Metanilsäure und 410 Teilen kristallisiertem Natriumacetat unter Rühren einfließen. Nachdem alles eingelaufen, kocht man noch etwa $^1/_2$ Stunde und salzt hierauf die gebildete Dinitrodiphenylamindisulfosäure mit Chlorkalium aus. Das auf diese Weise erhaltene Dikaliumsalz der 2.6-Dinitrodiphenylamin-4.3'-disulfosäure kristallisiert in feinen haarförmigen gelben, in Wasser sehr leicht löslichen Nädelchen. — Ganz analog verfährt man bei Verwendung der isomeren 2.4-Dinitrochlorbenzol-6-sulfosäure, sowie beim Ersatz der Metanilsäure durch ihre Derivate, z. B. Chlormetanilsäure (Cl:N:S = 1:2:4), o-Toluidinsulfosäure (CH_3:N:S = 1:2:4) u. s. w. — Oder ein inniges Gemenge von 49,5 Teilen des Dikaliumsalzes der 2.6-Di-

nitrodiphenylamin-4.3'-disulfosäure und 27 Teilen Tetramethyldiaminobenzhydrol wird bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb einer halben Stunde unter gutem Rühren in 200 Teile Monohydrat eingetragen, wobei die Temperatur auf etwa 50° steigt. Nach etwa einstündigem Rühren ist die Kondensation beendet. Man gießt auf Eis und saugt die in Form eines gelben kristallinischen Niederschlages ausgeschiedene Leukoverbindung ab, preßt und trocknet. Dieselbe ist ein orangegelbes, in kaltem Wasser unlösliches, in verdünnter Soda und Natronlauge dagegen leicht lösliches Pulver. 33,6 Teile des Kondensationsproduktes aus Tetramethyldiaminobenzhydrol und 2.6-Dinitrodiphenylamin-4.3'-disulfosäure werden unter Zusatz von 6 Teilen Soda in etwa 1500 Teilen Wasser gelöst, worauf die auf 15° abgekühlte Lösung unter gutem Rühren aufeinanderfolgend mit 4,6 Teilen Braunstein in Pastenform und 65 Teilen einer 25proz. Schwefelsäure versetzt wird. Nach drei- bis vierstündigem Rühren kocht man auf, wobei der großenteils ausgeschiedene Farbstoff mit intensiv grüner Farbe vollständig in Lösung geht. Aus der filtrierten Lösung wird der Farbstoff mit Kochsalz ausgesalzen, abgesaugt, gepreßt und getrocknet. Er löst sich leicht mit intensiv grüner Farbe in Wasser und färbt Wolle in satten grünen Tönen an; seine wässerigen Lösungen schlagen mit Mineralsäuren nach gelb, mit konzentrierter Natronlauge nach blau um. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit gelber Farbe. — Analog verfährt man bei Verwendung anderer alkylierter Diaminobenzhydrole sowie der 2.4-Dinitrodiphenylamin-6.3'-disulfosäure oder solcher Derivate dieser Säure oder der 2.6-Dinitrodiphenylamin-4.3'-disulfosäure, bei denen die zweite Parastellung zur Imidogruppe ebenfalls nicht besetzt ist.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 189 939) kondensiert man an Stelle der Dinitrodiphenylamindisulfosäuren die 2-Nitrodiphenylamin-4.3'-disulfosäure oder die 4-Nitrodiphenylamin-2.3'-disulfosäure bez. solche Derivate dieser Säuren, bei denen die zweite Parastellung zur Imidogruppe ebenfalls nicht besetzt ist, mit alkylierten Diaminobenzhydrolen und oxydiert die erhaltenen Leukoverbindungen. 259,5 Teile o-nitrochlorbenzolsulfosaures Natron und 173 Teile Metanilsäure werden unter Zusatz von 106 Teilen calc. Soda in 800 Teilen heißem Wasser gelöst und die Lösung hierauf 10 Stunden im Autoklaven auf 140 bis 145° erwärmt. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsprodukt abgesaugt, gepreßt und getrocknet. Das erhaltene Dinatriumsalz der 2-Nitrodiphenylamin-4.3'-disulfosäure kristallisiert in roten kristallwasserhaltigen Prismen und löst sich leicht mit rotgelber Farbe in Wasser. — In analoger Weise verfährt man bei Verwendung der isomeren p-Nitrochlorbenzol-o-sulfosäure und der Substitutionsprodukte der beiden Nitrochlorbenzolsulfosäuren sowie beim Ersatz der Metanilsäure durch die o-Toluidin-p-sulfosäure. — Oder ein Gemenge von 41,8 Teilen des Dinatriumsalzes der 2-Nitrodiphenylamin-4.3'-disulfosäure und 27 Teilen Tetramethyldiaminobenzhydrol wird bei gewöhnlicher Temperatur unter Rühren innerhalb $^1/_4$ Stunde in 200 Teile Mono-

hydrat eingetragen, wobei die Temperatur auf etwa 45 bis 50° steigt. Nach 1- bis 2stündigem Rühren ist die Kondensation beendet. Man gießt auf Eis, verdünnt mit Wasser auf etwa 700 Teile, setzt 100 Teile calc. Soda allmählich zu und rührt einige Stunden, wobei sich die Leukoverbindung in Form eines gelben, in Wasser schwerlöslichen, in verdünnter Soda- und Natronlauge leicht löslichen kristallinischen Niederschlages ausscheidet. Man saugt ab, preßt und trocknet. — 62,6 Teile des Kondensationsproduktes aus Tetramethyldiaminobenzhydrol und 2-Nitrodiphenylamin-4.3'-disulfosäure werden unter Zusatz von 11 Teilen calc. Soda in etwa 1000 Teilen Wasser gelöst, worauf die mittels Eis auf etwa 15° abgekühlte Lösung aufeinanderfolgend mit 9 Teilen Braunstein in Pastenform und 100 Teilen einer 25proz. Schwefelsäure versetzt wird. Nach $^{1}/_{4}$stündigem Rühren erwärmt man auf 50°, wobei der Farbstoff vollständig in Lösung geht. Die filtrierte Lösung salzt man mit Kochsalz aus, saugt ab, preßt und trocknet. Der Farbstoff löst sich leicht mit grüner Farbe in Wasser und färbt Wolle in satten grünen Tönen an; seine wässerigen Lösungen schlagen mit Mineralsäure nach Gelb um, bleiben dagegen beim Versetzen mit Soda oder Natronlauge grün. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit braungelber Farbe. — Analog verfährt man bei Verwendung anderer alkylierter Diaminobenzhydrole sowie der anderen oben näher bezeichneten Nitrodiphenylamindisulfosäuren.

Verfahren zur Darstellung blauer Wollfarbstoffe von L. Casella & Cp., G. m. b. H. (D. R. P. Nr. 184661) besteht darin, daß man die 1.3-Diarylnaphtylendiamin-6.8-disulfosäure zusammen mit p-Diaminodiphenylamin-o-sulfosäure oder p-Diaminophenyltoluylamin-o-sulfosäure oder mit einer Monoacidylverbindung dieser Diaminosäuren durch Oxydation in Azoniumfarbstoffe bez. deren Acidylverbindungen überführt und letztere dann verseift. — Es werden 51,4 k 1.3-diphenylnaphthylendiamin-6.8-disulfosaures Natrium zusammen mit 34,3 k monoacetyl-p-diaminodiphenylaminsulfosaurem Natron folgender Formel



in etwa 20 hl Wasser gelöst und bei etwa 50° eine Lösung von 30 k Chromat und hierauf 60 k Essigsäure (50proz.) unter Rühren zugesetzt. Man erwärmt auf 100°, setzt nach 1 Stunde 180 k konzentrierte Schwefelsäure zu, rührt 3 Stunden bei Siedetemperatur und salzt dann den Farbstoff mit Kochsalz aus. Zur Reinigung wird das Produkt in Wasser nochmals gelöst und auf Zusatz von Soda als neutrales Natriumsalz mit Kochsalz wieder abgeschieden. Der Farbstoff ist in trockenem Zustande ein braunes Pulver und leicht löslich in Wasser. In konzentrierter H_2SO_4 ist er löslich mit grüner Farbe, die sich auf Zusatz von Wasser über Blau in Violettblau verändert. Auf Wolle färbt er ein grünstichiges Blau. — Verwendet man statt der angewandten Acetyldiaminodiphenylaminsulfosäure die isomere Säure



und verfährt man im übrigen in gleicher Weise, so erhält man einen ähnlichen Farbstoff. Er unterscheidet sich durch etwas geringere Löslichkeit der freien Farbstoffsäure und färbt Wolle in reinem Blau an. — Zu einer Lösung von 51,4 k 1.3-diphenylnaphthylendiamin-6.8-disulfosaurem Natron und 30,1 k p-diaminodiphenylamin-o-sulfosaurem Natron in etwa 20 hl Wasser werden bei etwa 50° eine Lösung von 30 k Chromat und dann 60 k Essigsäure (50proz.) zugegeben. Man erwärmt auf 100°, setzt nach 1 Stunde Salzsäure zu, bis eben ein Überschuß von Mineralsäure nachgewiesen werden kann und salzt dann den Farbstoff aus. Zum Zwecke der Reinigung wird er in heißem Wasser gelöst, filtriert und aus der Lösung nach Zusatz von Soda als Natriumsalz ausgesalzen. Der Farbstoff ist mit dem im ersten Beispiel beschriebenen identisch.

Herstellung von blauen Wollfarbstoffen. Nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 185 986) lassen sich das p-Nitroso-p-acetaminodiphenylamin und seine Sulfosäuren, die man durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetaminodiphenylamin bez. dessen Sulfosäuren in Lösung von alkoholischer Salzsäure erhält, mit den unsymmetrischen Diaryl-1.3-naphthylendiaminsulfosäuren zu blauen Farbstoffen kondensieren, die zum Teil unmittelbar, zum Teil nach Sulfierung zur Wollfärberei geeignet sind. Die in den Kondensationsprodukten noch enthaltene Acetylgruppe läßt sich leicht abspalten, und man gelangt dann zu einer weiteren Reihe ungemein wertvoller licht- und walkechter blauer Wollfarbstoffe. Statt der Acetylverbindungen können mit gleichem Erfolge die Formylverbindungen verwendet werden. Von Diarylnaphthylendiaminsulfosäuren kommen namentlich die 1.3.6-, 1.3.7-Mono- und 1.3.6.8-Disulfosäure in Betracht. — Es werden z. B. 38 k Nitrosoacetaminodiphenylamin bei etwa 60° in eine Lösung von 40 k Diphenyl-1.3-naphthylendiamin-7-sulfosäure in 4 hl Alkohol und 12 k Natronlauge von 40° Bé. eingetragen, dann 20 k 50proz. Essigsäure hinzugegeben und 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich metallglänzende Kristalle des entstandenen Farbstoffs aus, die man abfiltriert und trocknet. Das trockene Pulver wird mit 5 Teilen Schwefelsäuremonohydrat gelöst und die Sulfierung einige Zeit durch Erwärmen auf 80° gehalten. Man verdünnt dann und erhitzt die Lösung 7 bis 8 Stunden auf etwa 100°, um die Acetylgruppe abzuspalten. Dann setzt man etwas Salzwasser zu und läßt erkalten. Die ausgeschiedene Farbstoffsäure wird abfiltriert und wie üblich in das Natronsalz verwandelt. Der so erhaltene Farbstoff färbt auf Wolle ein walk- und lichtechtes Indigoblau. — Zur Herstellung eines direkt wasserlöslichen Produkts werden zu 51,4 k diphenyl-1.3-naphthylendiamin-6.8-disulfosaures Natron, in Wasser gelöst, 50 k 50proz. Essigsäure und dann eine Lösung von 55 k nitrosoacetaminodiphenylaminsulfosaurem Natron ge-

geben. Man erwärmt etwa 3 Stunden auf 100°, wobei sich die Lösung tiefblau färbt. Dann werden 400 k Salzsäure hinzugefügt und zur Verseifung der Acetylgruppe 3 Stunden zum Kochen erhitzt. Der Farbstoff scheidet sich hierbei großenteils aus; die Abscheidung wird durch Zusatz von etwas Kochsalz vervollständigt. Der so erhaltene Farbstoff färbt auf Wolle ein grünliches reines Blau von hervorragender Licht- und Waschechtheit.

Darstellung blauer Farbstoffe der Chinolingruppe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 189 942). Versuche haben gezeigt, daß man in dem Verfahren des Hauptpatents 172 118 (J. 1906, 160) den Formaldehyd durch Glyoxylsäure ersetzen kann; man erhält so zunächst einen Leukokörper, welcher bereits durch den Luftsauerstoff zum Farbstoff oxydiert wird, indessen auch künstlich oxydiert werden kann. 5 Teile Chinolinjodäthylat und 6 Teile Chinaldinjodäthylat werden zusammen in etwa 100 Teilen Wasser gelöst; zu der Lösung fügt man 4 Teile glyoxylsaures Natron und 2,5 Teile calcinierte Soda und erwärmt, unter Durchleiten von Luft, kurze Zeit im Wasserbade. Nach dem Erkalten wird der ausgeschiedene Farbstoff abfiltriert und aus Holzgeist umkristallisiert. Derselbe ist identisch mit demjenigen Farbstoff, welchen man nach dem ersten Beispiel des Hauptpatents erhält. — 11 Teile Chinaldinjodäthylat und 4 Teile glyoxylsaures Natron werden zusammen in etwa 100 Teilen Wasser gelöst. Zu dieser Lösung fügt man 2,5 Teile calcinierte Soda und erhitzt kurze Zeit im Wasserbad. Man läßt nun erkalten und fügt unter Rühren langsam eine Lösung von 5,6 Teilen Kaliumpersulfat hinzu, wobei man durch allmählichen Zusatz von Soda die Flüssigkeit stets alkalisch erhält. Der ausgeschiedene Farbstoff wird abfiltriert und aus Holzgeist umkristallisiert. — In obigen Beispielen kann man die Salze der Alkylchinolinium- und Alkylchinaldiniumbasen durch beliebige andere Salze dieser sowie anderer Basen oder Basengemenge derselben Klasse, welche mit Alkalien Isocyanine liefern, ersetzen, zweitens das Persulfat durch andere Oxydationsmittel, z. B. Perborate, Percarbonate, Ferricyanide u. s. w. ersetzen.

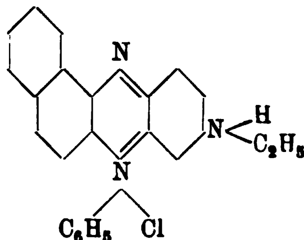
Verfahren zur Darstellung einer Leukoverbindung aus Gallocyanin der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 188 820) besteht darin, daß man Gallocyanin mit alkalischen Reduktionsmitteln mit oder ohne weiteren Zusatz von alkalisch wirkenden Mitteln so lange erhitzt, bis eine Probe des oxydierten Produkts in Soda unlöslich ist und sich in Salzsäure von 22° Bé. mit rein blauer Farbe löst. — Es werden z. B. 33,6 k Gallocyanin aus Gallussäure und Nitrosodimethylanilin in der 25fachen Menge Wasser suspendiert, zu dieser Mischung wird eine Lösung von 30 k krystallisiertem Schwefelnatrium und 8 k Natriumhydroxyd in 2 hl Wasser zugegeben; unter möglichstem Luftabschluß erhitzt man die Mischung $1^1/_2$ Stunden auf 95°. Nachdem man sich überzeugt hat, daß eine Probe nach dem Ansäuern mit Salzsäure, Filtrieren, Neutralisieren des Filtrates mit Soda

und Oxydation mit Luft in Soda unlöslich ist und der ausgeschiedene Farbstoff in Salzsäure von 22° Bé. mit rein blauer Farbe in Lösung geht, säuert man die Reaktionsflüssigkeit mit Salzsäure an, filtriert von dem ausgeschiedenen Schwefel ab und salzt die Leukoverbindung mit Kochsalz aus. Sie wird in der Regel als dunkle, harzige, in Wasser leicht lösliche Masse erhalten.

Verfahren zur Herstellung von Safraninonen der Fettreihe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 189 078) besteht darin, daß man entweder Nitrosophenole mit in p-Stellung zur Methylgruppe alkylierten m-Toluylendiaminen kondensiert und die so gebildeten Indophenole oxydiert oder daß man die letzteren aus den p-Aminophenolen und den genannten Aminen durch Oxydation bildet und dann weiter oxydiert. 72 Teile Nitrosophenolnatrium, enthaltend etwa 31 Teile Nitrosophenol 100proz., werden in etwa 1000 Teilen Wasser gelöst und mit Salzsäure oder Schwefelsäure eben kongosauer gemacht. Diese Flüssigkeit gibt man unter Umrühren in etwa 1500 Teile einer mit etwa 143 Teilen Soda zum Teil abgestumpften Lösung von 37,5 Teilen Monoäthyl-m-toluylendiaminbase + etwa 110 Teilen HCl (Reduktionslauge z. B. nach elektrolytischer Entzinnung) und rührt etwa 1 Stunde; hierbei scheidet sich das Indophenol zum Teil aus. Die Flüssigkeit wird (ohne daß eine Isolierung des Indophenols nötig wäre) sodann mit etwa 100 Teilen Soda versetzt und erhitzt, dann fügt man noch etwa 200 Teile Braunsteinschlamm (40 Proz. MnO_2) hinzu und kocht, bis der Auslauf sich als Azinauslauf charakterisiert, d. h. der blaue Rand verschwindet und einer roten Färbung Platz macht. Der abgesaugte Niederschlag wird mit Sodalösung und sodann mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. Aus der letzteren Lösung kristallisiert beim Erkalten das salzsaure Äthosafraninon. Will man von p-Aminophenol ausgehen, so stellt man das Indophenol in der üblichen Weise durch Oxydation her. — In derselben Weise verhält sich unter Abspaltung einer Alkylgruppe auch das entsprechende dialkylierte Produkt. — In der gleichen Weise können auch Homologe oder Substitutionsprodukte hergestellt werden, indem man von substituierten Nitrosophenolen (Nitrosokresol, Nitrosoxylenol, p-Aminophenolsulfosäure, p-Aminosalicylsäure u. s. w.) einerseits und Homologen des Äthyl-m-toluylendiamins andererseits ausgeht. — Wendet man z. B. anstatt des Nitrosophenols (123 g) Nitrosokresol (137 g) an, so erhält man in anologer Weise das dem vorigen sehr ähnliche Methyläthotolusafranon. — 45 g salzsaures Monochloraminophenol werden in 4 *l* Wasser und 100 g konzentrierter Natronlauge von 40° Bé. gelöst. Dazu kommen etwa 2 k Eis, so daß sich die Temperatur während der ganzen Operation auf 0 bis 5° erhält, und die mit 50 g konzentrierter Salzsäure versetzte Reduktionslauge von 45 g Nitroäthyl-p-toluidin. In das 0 bis 5° kalte Gemisch fließen bei dieser Temperatur im dünnen Strahle 590 cc Chlorlauge (Na-Hypochloritlösung oder Chlorkalklösung) mit 60 g wirksamen Chlors im Liter (entsprechend 35,4 g Cl). Nach beendigter Reaktion wird noch etwa

20 Minuten nachgerührt, abgesaugt, der Rückstand in 2 *l* Wasser, verteilt mit 40 g Soda + 5 g Eisenchlorid, durch Luft und Dampf verkocht, bis der blaue Auslaufrand verschwunden und einem roten Platz gemacht hat.

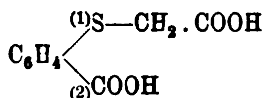
Darstellung von Farbstoffen der Safraninreihe. Nach F. Kehrmann (D. R. P. Nr. 183 117) behandelt man Rosinduline mit Aminen. 100 g des durch Einwirkung von Nitrosomonoäthylanilin auf Phenyl-β-naphthylamin leicht darstellbaren Monoäthylisorosindulinchlorids



werden in 1 *l* Wasser von 80 bis 90° eingetragen, mit 50 g Anilin und mit 10 g Natronhydrat vermischt. Dann wird Luft durch die auf 90° erwärmte Flüssigkeit gesaugt oder gedrückt, während die Anilindämpfe mittels Kühler kondensiert werden. Die Umwandlung ist beendet, sobald eine Probe der Ausscheidung sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe löst. Nach dem Abtreiben des unangegriffenen Anilins mit Wasserdampf trennt man die ausgeschiedene, metallgrüne Kristalle bildende, Farbbase durch Filtration von der Mutterlauge und verwandelt sie durch Anreiben mit Salzsäure in das Chlorid. Dieses bildet, in heißem Wasser und Alkohol leicht mit rotvioletter Farbe lösliche, bronzeglänzende Kristalle und färbt tannierte Baumwolle violett. — 100 g Phenylisorosindulinchlorid, 50 g kristallisiertes Natriumacetat und 50 g p-Aminoacetanilid werden innig gemischt und die Masse im Ölbad zunächst während 5 Stunden auf 170° und dann noch 1 Stunde auf 180° erhitzt. Nach Vollendung der Reaktion wird die Masse, welche zusammengesintert und metallisch grün gefärbt sein muß, nach dem Erkalten gepulvert und mit siedendem Wasser ausgekocht, die unlöslich zurückbleibende Base des neuen Farbstoffs abfiltriert und getrocknet. Sie bildet in Wasser unlösliche, in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe lösliche Kriställchen. Behandelt man diese in alkoholischer Suspension mit Salzsäure, so gehen sie mit blauer Farbe in Lösung; auf Zusatz von etwas Äther kristallisiert das reine Chlorid in goldglänzenden Körnern. In Wasser schwer löslich, färbt es tannierte Baumwolle indigoblau. Besser zum Färben geeignet ist eine daraus darstellbare, in Wasser leicht lösliche Sulfosäure, welche man durch Erwärmen von 1 Teil Chlorid mit 10 Teilen Monohydrat auf dem Wasserbade erhält, bis sich eine Probe in heißem Wasser leicht völlig löst. Man verdünnt dann mit dem gleichen Gewicht Eis, erwärmt zur Abscheidung der Acetylgruppe neuerdings

eine Stunde auf 80 bis 90°, kühlt ab und vervollständigt die Abscheidung der kristallisierten Sulfosäure durch passenden Eiszusatz. Das Natriumsalz dieser Sulfosäure ist ein wertvoller Wollfarbstoff, welcher in schwefelsaurem Bade hervorragend licht- und walkechte rötlichindigoblaue Töne liefert.

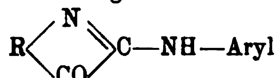
Verfahren zur Darstellung eines roten Küpenfarbstoffs der Gesellschaft für chemische Industrie (D. R. P. Nr. 187 586) besteht darin, daß man Salicylthioessigsäure



in Gegenwart von aromatischen Nitrokohlenwasserstoffen, wie Nitrobenzol, Dinitrobenzol und Homologen, mit oder ohne Zusatz eines indifferenten Lösungsmittels erhitzt. — 10 Teile Salicylthioessigsäure (dargestellt entweder durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf Thiosalicylsäure oder analog dem von Ziegler (Ber. 23, 2471) für die Darstellung von Phenylthiosalicylsäure beschriebenen Verfahren durch Einwirkung von diazotierter Anthranilsäure auf Thioglykolsäure ($SH — CH_2 — COOH$) und Zersetzung des intermediär sich bildenden Diazothioäthers) werden mit 50 Teilen Nitrobenzol unter Rückfluß gekocht, wobei sich die Lösung nach und nach tief blaurot färbt. Nach ungefähr fünfstündigem Kochen läßt man erkalten, filtriert den in Form schöner glänzender, braunroter Kriställchen ausgeschiedenen Farbstoff ab und wäscht denselben behufs Entfernung des anhaftenden Nitrobenzols mit Alkohol nach. Der Farbstoff wird auf diese Weise direkt in sehr reinem Zustande gewonnen. In gemahlenem Zustande bildet er ein bläulichrotes Pulver, welches in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich ist. In siedendem Alkohol löst er sich nur spurenweise mit violettroter Farbe, leichter in heißem Benzol mit schön carminroter Farbe und prachtvoller gelbroter Fluorescenz. Mit Reduktionsmitteln, wie z. B. Natriumhydrosulfit, läßt er sich leicht küpen und es eignet sich die hellgelb gefärbte Küpe in vortrefflicher Weise zum Färben von ungebeizter Baumwolle, auf welcher beim Verhängen an der Luft klare blaurote Nuancen erzeugt werden. Die Färbungen sind wasch- und lichtecht und besitzen überdies eine vorzügliche Chlorechtheit. — 1 Teil Salicylthioessigsäure werden zusammen mit 1 Teil Dinitrotoluol und 4 Teilen Diphenylamin während 3 bis 4 Stunden auf 210 bis 220° erhitzt. Die erkaltete Reaktionsmasse wird mit heißem Alkohol extrahiert, wobei der rote Farbstoff in Form rotbrauner Nädelchen ungelöst zurückbleibt. Derselbe wird durch Auswaschen mit Alkohol ohne weiteres in reinem Zustande erhalten. An Stelle der in den Beispielen genannten Nitrokörper können mit demselben Erfolg auch andere Nitroverbindungen wie o- und p-Nitrotoluol, Dinitrobenzol u. s. w., ferner statt Diphenylamin andere indifferente Lösungsmittel verwendet werden, ohne daß dadurch das Endresultat wesentlich beeinflußt würde.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 190 293) trägt man in eine warme Lösung von 15 Teilen 3-Oxy(1)thionaphthen in 200 bis 300 Teilen Alkohol das aus 11 Teilen α-Isatinanilid nach Pat. 131 934 erhältliche α-Thioisatin in noch feuchtem Zustande ein und erhitzt unter Rückfluß während 2 bis 3 Stunden zum Kochen, wobei beträchtliche Mengen Schwefelwasserstoff entweichen und die Lösung sich schön violett färbt unter gleichzeitiger Ausscheidung von violetten glänzenden Kriställchen. Man läßt hierauf erkalten, filtriert den in kristallisierter Form abgeschiedenen Farbstoff ab und trocknet. Das so erhaltene Produkt ist noch durch geringe Mengen Indigo verunreinigt, von welchen es durch Umkristallisieren aus Benzol, worin das neue Kondensationsprodukt leicht löslich ist, getrennt wird. Der in dieser Weise gereinigte Farbstoff bildet ein schön violettes Kristallpulver, welches sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grünblauer Farbe löst. Beim Behandeln mit alkalischen Reduktionsmitteln, wie z. B. Natronlauge und Natriumhydrosulfit liefert der Farbstoff eine blaue, hellgelb gefärbte Küpe, aus welcher ungebeizte Baumwolle sehr egal in lebhaften violetten Nuancen angefärbt wird. Die so erhaltenen Färbungen besitzen hervorragende Echtheitseigenschaften.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 190 292) wird an Stelle von Salicylthioessigsäure bez. 3-Oxy(1)thionaphthen ein Gemenge dieser Stoffe mit α-Isatinaryliden der allgemeinen Formel



und Essigsäureanhydrid bez. aromatischen Nitrokohlenwasserstoffen auf höhere Temperatur erhitzt. 3 Teile Salicylthioessigsäure, 2,5 Teile α-Isatinanilid und 25 bis 30 Teile Essigsäureanhydrid werden 3 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach kurzer Zeit färbt sich die Lösung schön blauviolett unter gleichzeitiger Ausscheidung des Kondensationsproduktes. Nach beendeter Reaktion läßt man erkalten, filtriert, wäscht mit Alkohol nach und trocknet. Man erhält den Farbstoff direkt rein in Form glänzender, blauvioletter verfilzter Nädelchen. Beim Küpen mit Natronlauge und Natriumhydrosulfit entsteht eine hellgelb gefärbte Küpe, aus welcher ungebeizte Baumwolle in violettblauen Nuancen angefärbt wird. Behufs glatter Küpung wird der Farbstoff in möglichst fein verteilter Form verwendet, z. B. als Pasta, wie man solche durch Lösen der kristallisierten Farbstoffe in konzentrierter Schwefelsäure und Wiederfällen mit Wasser oder durch Einleiten von Luft in dessen alkalische Küpe und Filtration des flockig abgeschiedenen Produkts erhalten kann. — 2 Teile 3-Oxy(1)thionaphthen, 3 Teile α-Isatinanilid und 30 Teile Essigsäureanhydrid werden während 2 bis 3 Stunden im Ölbad unter Rückfluß zum Kochen erhitzt. Nach dem Erkalten wird der auskristallisierte Farbstoff abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Ungebeizte Baumwolle wird aus alkalischer Hydrosulfitküpe in rotvioletten Tönen von bemerkenswerter Echtheit angefärbt. — 2 Teile

3-Oxy(1)thionaphthen, 1,5 Teile α-Isatinanilid und 20 Teile Nitrobenzol werden während $1^1/_2$ Stunden am Rückflußkühler im Ölbad auf 225 bis 228° (Ölbadtemperatur) erhitzt. Nach dem Erkalten der Reaktionsmasse wird der auskristallisierte Farbstoff abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Er färbt ungebeizte Baumwolle aus alkalischer Küpe in blauvioletten Nuancen.

Verfahren zur Darstellung roter Küpenfarbstoffe der Gesellschaft für chemische Industrie (D. R. P. Nr. 191097) besteht darin, daß man die durch Kondensation von Phenylthioglykol-o-carbonsäure bez. 3-Oxy(1)thionaphthen mit Isatin oder dessen Homologen und Substitutionsprodukten erhältlichen Farbstoffe in Gegenwart eines indifferenten Lösungs- bez. Suspensionsmittels mit Halogenen behandelt. — 20 Teile des Kondensationsproduktes aus Phenylthioglykol-o-carbonsäure und Isatin werden fein gemahlen, in 400 Teile Nitrobenzol suspendiert, 35 Teile Brom hinzugefügt und im Verlaufe von etwa einer Stunde am Rückflußkühler allmählich bis zum schwachen Sieden erhitzt, wobei große Mengen Bromwasserstoff entweichen. Man hält die Reaktionsmasse noch etwa $1^1/_2$ Stunden im Sieden bez. so lange, als noch Entwickelung von Bromwasserstoff erfolgt, läßt hierauf die rotgefärbte Lösung erkalten, filtriert das in Form gelbroter, glänzender Kriställchen ausgeschiedene Reaktionsprodukt ab, wäscht mit Alkohol und trocknet. Beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure bildet sich zunächst eine rotviolette Lösung, die rasch braunrot wird und beim Verdünnen mit Wasser eine klare, hellbraunrot gefärbte Lösung liefert, welche vermutlich eine Sulfosäure des neuen Farbstoffs enthält, indem Wolle in lebhaften roten Tönen angefärbt wird. Beim Küpen mit den üblichen Küpungsmitteln entsteht eine hellgelbe Lösung. Auf ungebeizter Baumwolle erzeugt der Farbstoff unter Anwendung der für Küpenfarbstoffe üblichen Färbe- bez. Druckverfahren rote Töne, welche sich durch große Intensität und vorzügliche Waschechtheit auszeichnen. — Arbeitet man in vorstehendem Beispiel mit kleineren Mengen Brom, z. B. mit nur 13 Teilen Brom, so entsteht ein bromärmeres Reaktionsprodukt von ähnlichen färberischen Eigenschaften.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 191098) lassen sich diese Farbstoffe durch Behandlung mit Halogenen in neue wertvolle Farbstoffe überführen, welche, verglichen mit den als Ausgangsmaterial dienenden Produkten, erheblich gesteigerte Affinität zur Baumwollfaser und bessere Waschechtheit aufweisen. — 4 Teile des durch Kondensation von 1 Mol. 3-Oxy(1)thionaphthen mit 1 Mol. α-Isatinanilid in Nitrobenzol nach Pat. 190292 dargestellten Kondensationsprodukts werden in 40 Teilen Nitrobenzol suspendiert, 6 bis 8 Teile Brom hinzugefügt und die Mischung im Verlauf einer halben Stunde am Rückflußkühler allmählich zum gelinden Sieden erhitzt. Nach weiterem $1^1/_2$stündigen Erhitzen läßt man die schön blauviolett gefärbte Lösung erkalten, filtriert das ausgeschiedene Reaktionsprodukt ab, wäscht mit Alkohol und trocknet. Beim Behandeln mit den üblichen Küpungsmitteln entsteht eine hellgelbe Küpe, aus

welcher ungebeizte Baumwolle in lebhaften blauen Tönen angefärbt wird. Die Färbungen zeichnen sich durch gute Waschechtheit aus.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 192 682) werden 3 Teile Indirubin, 30 Teile Nitrobenzol und 3,6 Teile Brom gut gemischt, während 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen und nach Verlauf dieser Zeit noch während 3 bis 4 Stunden im Ölbade am Rückflußkühler auf 130 bis 140° (Ölbadtemperatur) erhitzt; nach dem Erkalten filtriert, mit Alkohol gewaschen und getrocknet, wobei in guten Ausbeuten in Form eines violetten Kristallpulvers das Bromierungsprodukt erhalten wird. Rauchende Schwefelsäure löst unter Bildung einer Sulfosäure mit prachtvoll violetter Farbe. Beim Ausgießen der Lösung in Wasser tritt Bildung einer rotvioletten Lösung ein, aus welcher die Farbstoffsulfosäure auf Wolle in lebhaften Lilanuancen aufgeht. Beim Behandeln mit alkalischen Reduktionsmitteln wird eine hellgelbe Küpe erhalten, aus welcher ungebeizte Baumwolle in intensiven violetten Färbungen von guter Waschechtheit und vorzüglicher Chlorechtheit angefärbt wird. — Oder 3 Teile Indirubin, 30 Teile Nitrobenzol und 5,5 bis 7,5 Teile Brom werden während 24 Stunden sich selbst überlassen und dann noch etwa 3 bis 4 Stunden im Ölbad am Rückflußkühler auf eine Ölbadtemperatur von 130 bis 140° erhitzt, wobei kräftige Bromwasserstoffentwickelung eintritt; nach dem Erkalten wird filtriert, mit Alkohol gewaschen und getrocknet, wobei in vorzüglicher Ausbeute in Form eines braunvioletten Kristallpulvers das neue Bromderivat des Indirubins erhalten wird. Dasselbe löst sich in konz. Schwefelsäure, namentlich beim Erwärmen mit grüner Farbe. Aus der Lösung fällt Wasser den Farbstoff in Form bordeauxroter Flocken aus. Rauchende Schwefelsäure löst den Farbstoff mit Lilafärbung, auf Zusatz von Wasser und Erwärmen tritt mit schön violetter Farbe Lösung ein; aus der Lösung geht die gebildete Farbstoffsulfosäure mit lebhafter Lilanuance auf Wolle auf. Beim Behandeln mit alkalischen Reduktionsmitteln wird eine hellgelbe Küpe erhalten, aus welcher Baumwolle in lebhaften violetten Tönen angefärbt wird, welche beim kurzen Seifen der Färbungen bei 90° in eine sehr lebhafte, durch vorzügliche Echtheitseigenschaften ausgezeichnete Heliotropnuance übergehen.

Neuerung im Verfahren zur Darstellung von blauen und grünlichblauen Farbstoffen durch Kondensation von Gallocyaninfarbstoffen mit den Carbonsäuren der aromatischen Amine nach Patent 178 841 der Farbwerke vorm. Durand, Huguenin & Cp. (D. R. P. Nr. 182 783) besteht darin, daß die als Nebenprodukt bei dieser Darstellung entstehende Leukobase durch Oxydation wieder kondensationsfähig gemacht oder durch Zusatz von leicht reduzierbaren Substanzen deren Bildung überhaupt vermindert wird. 28 Teile des aus Nitrosodiäthylanilin und Gallamid gebildeten Farbstoffs und 24 Teile Anthranilsäure werden mit 130 Teilen Wasser 4 Stunden bei 100 bis 110° umgerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit 200 Teilen Wasser

und 20 Teilen 30prozentiger Salzsäure am Wasserbade extrahiert, heiß abfiltriert und mit heißem Wasser gewaschen. Aus dem Filtrat wird das Leukoderivat des angewandten Farbstoffs durch Kochsalz abgeschieden und durch Oxydation wieder kondensationsfähig gemacht. Das ungelöst gebliebene Reaktionsprodukt wird mit 1500 Teilen Wasser und 12 Teilen Soda aufgelöst und mittels Kochsalz abgeschieden. — Die gleichen Ausgangsmaterialien wie im Beispiel 1 werden ebenfalls 4 Stunden lang bei 100 bis 110° umgerührt, nun läßt man erkalten, setzt nach und nach 10 Teile Kaliumpersulfat (oder die äquivalente Menge eines anderen Oxydationsmittels) hinzu und dann auch portionenweise 12 Teile kristallisiertes Natriumacetat. Schließlich wird wieder 2 Stunden bei 100 bis 110° umgerührt. Der Farbstoff kann wie unter Beispiel 1 abgeschieden werden.

Die Beziehungen zwischen Konstitution, Farbe und Absorptionsspektrum bei Triphenylmethanfarbstoffen besprechen F. Reitzenstein und W. Schwerdt (J. prakt. 1907, 369), — H. Fecht (Ber. deutsch. 1907, 3893) die Chinonbildung als Beitrag zur Konstitutionsfrage der Triphenylmethanfarbstoffe, — E. Votocek und J. Jelinek (das. S. 406) die Hydroxylderivate des Malachitgrüns, — R. Willstätter und C. W. Moore (Ber. deutsch. 1907, 2665) das Anilinschwarz.

4. **Naphthalin- und Anthracenfarbstoffe.** Verfahren zur Darstellung von Arylsulfosäureestern der 1.2- und 2.1-Aminonaphtholsulfosäuren der Akt.-Ges. für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 193099) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Arylsulfochloride auf diese Sulfosäuren in Gegenwart von Alkalien einwirken läßt. 24 Teile dieser Aminonaphtholsulfosäure werden in etwa 300 Teilen heißen Wassers unter Zusatz von 8 Teilen Ätznatron aufgelöst und in diese Lösung unter gutem Rühren 20 Teile p-Toluolsulfochlorid eingetragen. Man läßt dann bei 70 bis 90° so lange rühren, bis der Geruch nach Toluolsulfochlorid verschwunden ist, was ungefähr 1 Stunde in Anspruch nimmt. Die heiße Lösung wird alsdann filtriert, das Filtrat abgekühlt und mit Salzsäure gefällt, worauf man das Reaktionsprodukt durch Absaugen, Auswaschen und Trocknen gewinnt. Man erhält so ein in Wasser schwer lösliches Pulver von blauroter Farbe, das sich in Soda und Natronlauge mit gelbbrauner bis braunroter Farbe auflöst. Durch Zusatz einer Mineralsäure wird die neue Verbindung als freie Sulfosäure gefällt. Setzt man alsdann der eingekühlten Lösung Nitrit zu, so bildet sich die Diazoverbindung. — Bei der Darstellung dieser Arylsulfoverbindungen kann man sich auch des Ätzkalis an Stelle des Ätznatrons bedienen und die Menge des Alkalis und dementsprechend auch die Menge des Arylsulfochlorids erhöhen; ferner kann man der Reaktionsmasse auch Alkohol zufügen. 48 Teile 1.2.4-Aminonaphtholsulfosäure werden in 300 Teilen warmen Wassers unter Zusatz von 150 Teilen Alkohol und 40 Teilen Ätzkalilösung (fünffach normal) gelöst. Nach erfolgter Auflösung setzt man weitere 80 Teile Kalilauge

(fünffach normal) und dann sofort 80 Teile p-Toluolsulfochlorid, die in 200 Teilen warmem Alkohol gelöst sind, hinzu, wobei die Masse gut gerührt wird. Die Reaktion vollzieht sich bei einer Temperatur von 40 bis 60° unter gutem Rühren innerhalb von etwa 3 Stunden, worauf die Masse von einer geringen Menge Niederschlag warm abgesaugt wird und das Filtrat durch Einrühren in eine Mischung von etwa 200 Teilen konz. Salzsäure, Wasser und Eis gefällt wird. Die Toluolsulfoverbindung scheidet sich aus und wird durch Absaugen und Trocknen gewonnen. Sie ist in Wasser schwer, in Natronlauge oder Soda leicht löslich und bildet ein schwach rötliches oder bläulichrotes Pulver. — Man löst z. B. 48 Teile obiger Säure in 400 Teilen warmem Wasser unter Zusatz von 40 Teilen Kalilauge (fünffach normal), setzt weitere 80 Teile dieser Kalilauge (fünffach normal) und sodann 80 Teile p-Toluolsulfochlorid hinzu. Unter gutem Rühren wird die Masse während 3 Stunden auf einer Temperatur von 40 bis 60° gehalten, alsdann warm abgesaugt und der Rückstand getrocknet; man erhält so ein in kaltem und warmem Wasser schwer lösliches Pulver, das beim Zusammenreiben mit Wasser auf Zusatz von Salzsäure und Nitrit in eine gelb bis gelbbraun gefärbte Diazoverbindung übergeht, die mit den verschiedenen Azofarbstoffkomponenten in der üblichen Weise gekuppelt werden kann. — Zur Einführung des Restes der p-Toluolsulfosäure werden 48 Teile der 2.1.4-Aminonaphtholsulfosäure, wie sie z. B. durch Reduktion mit Schwefelnatrium aus der Nitrosoverbindung der 1.4-Naphtholsulfosäure erhalten werden kann, in etwa 400 Teilen warmem Wasser unter Zusatz von 40 Teilen Kalilösung (fünffach normal) gelöst, diese Lösung mit weiteren 80 Teilen derselben Kalilösung versetzt und alsdann sofort 80 Teile p-Toluolsulfochlorid zugesetzt. Die Reaktion wird unter gutem Rühren bei einer Temperatur von 40 bis 60° in ungefähr 3 Stunden zu Ende geführt, wobei sich das Reaktionsprodukt zum größten Teil ausscheidet und nach beendeter Reaktion durch Filtration von der Lösung getrennt wird. — An Stelle des p-Toluolsulfochlorids kann man sich auch des Benzolsulfochlorids oder anderer ähnlicher Sulfochloride bedienen; ferner lassen sich Sulfosäuren der beiden o-Aminonaphthole verwenden, deren Sulfogruppen an anderen Stellen des Naphthalinkerns stehen als in der 4- oder 6-Stellung.

Verfahren zur direkten Überführung von Anthrachinon in Alizarin der Bad. Anilin- & Sodafabrik (D. R. P. Nr. 186526) besteht darin, daß man ersteres mit Kali unter Zusatz oxydierender Mittel behandelt. In 100 k Wasser werden 20 bis 30 k chlorsaures Natron gelöst, dann 300 k Alkali zugegeben; zum Schluß 100 k Anthrachinon eingerührt. Diesen Brei erhitzt man in einem offenen Rührkessel im Ölbad oder in einer Rührkanone im Ölbad auf etwa 200°, bis das Oxydationsmittel verbraucht ist. Die Schmelze wird dann in Wasser gelöst und gebildetes Oxyanthranol durch Einblasen von Luft in Anthrachinon zurückverwandelt. Man fällt dann das Alizarin mit Kalkmilch und filtriert. Das Filtrat enthält geringe Menge Benzoe-

säure. — Der Niederschlag wird mit Salzsäure zersetzt, der Rückstand von der Chlorcalciumlösung filtriert und endlich das Alizarin mit verdünnter Natronlauge vom Anthrachinon getrennt. — In obigem Beispiel kann man mit ähnlichem Erfolg an Stelle des chlorsauren Natriums andere Sauerstoff abgebende Körper anwenden, z. B. die Superoxyde des Natriums, Bariums, Mangans, Bleis, Bleioxyd u. s. w.

Verfahren zur Darstellung von Azinderivaten der Anthrachinonreihe der Bad. Anilin- & Sodafabrik (D. R. P. Nr. 186 636) besteht darin, daß 1-Aminoanthrachinon mit sauren Kondensationsmitteln mit oder ohne Zusatz von Oxydationsmitteln erhitzt wird. 10 Teile 1-Aminoanthrachinon, 5 bis 10 Teile Salzsäure von 20 bis 30 Proz. HCl Gehalt werden in geschlossenem Gefäß 24 Stunden auf 220 bis 250° erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt, filtriert und nach Pat. 135 407 der Farbstoff in reiner Form gewonnen. Derselbe stimmt in seinen Eigenschaften mit denjenigen des genannten Patentes überein. — Die Konzentration der Salzsäure kann innerhalb weiter Grenzen variiert werden. Selbst bei geringerer Konzentration findet die Azinbildung statt. Das Verfahren kann auch in der Weise ausgeführt werden, daß das salzsaure 1-Aminoanthrachinon für sich auf obige Temperaturen erhitzt wird. Statt Salzsäure kann auch Bromwasserstoffsäure, z. B. von 48 Proz., oder Jodwasserstoffsäure, z. B. von 40 Proz., verwendet werden. Wendet man eine größere, z. B. die fünffache Menge Salzsäure an, so erhält man eine andere, in prächtigen, kupferglänzenden Flittern kristallisierende Verbindung, welche unlöslich in Eisessig, Benzol, Alkohol u. s. w. ist, kaum löslich in siedendem Nitrobenzol, Chinolin, Phenol, Naphthalin, Anilin u. s. w. — 10 Teile 1-Aminoanthrachinon, 10 bis 20 Teile Schwefelsäure von 20 bis 40 Proz. H_2SO_4 Gehalt werden in geschlossenem Gefäß 24 bis 30 Stunden auf 200 bis 250° erhitzt. Die weitere Aufarbeitung ist wie in Beispiel I. Der zur Reaktion erforderliche Sauerstoff wird anscheinend von der Schwefelsäure geliefert, da beim Öffnen des Autoklaven eine große Menge schwefliger Säure entweicht. Die Reaktion kann auch in der Weise ausgeführt werden, daß von Anfang an ein Oxydationsmittel beigefügt wird, z. B. Kupfersulfat, fein gemahlener Braunstein, Chromsäure, Eisenchlorid u. s. w. — 10 Teile 1-Aminoanthrachinon, 20 Teile Schwefelsäure 30° Bé., 2 bis 3 Teile Chromsäure werden 12 Stunden auf 200° erhitzt; die Aufarbeitung ist die oben beschriebene. — 10 Teile 1-Aminoanthrachinon werden mit 10 Teilen Phosphorsäure (etwa 87 Proz. H_3PO_4) in der obigen Weise in das Azinderivat übergeführt. — 10 Teile 1-Aminoanthrachinon werden in bei 200° geschmolzene 30 bis 50 Teile Natriumbisulfat unter Rühren eingetragen und so lange auf etwa 250° erhitzt, bis alles Aminoanthrachinon verschwunden ist. Die weitere Aufarbeitung erfolgt in der bereits geschilderten Weise. Arbeitet man unter Druck, so empfiehlt es sich, nur 1 bis 2 Teile Natriumbisulfat anzuwenden. In analoger Weise verfährt man bei Ersatz des Natriumbisulfats durch Natriumpyrosulfat.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 186 637) wurde die Beobachtung gemacht, daß die Bildung von Indanthren auch in der Weise bewerkstelligt werden kann, daß man 1-Aminoanthrachinon mit Metallsalzen behandelt, wie z. B. Kupfersulfat, Kupferchlorid, Ferrisulfat, Eisenchlorid, Chromisulfat, Chromchlorid, Chromalaun, Mercurisulfat, Vanadiumtetrachlorid, Aluminiumsulfat, Aluminiumchlorid (schon eine Lösung von 30° Bé.), Mercurichlorid, Strontiumnitrat, Bariumnitrat, Kupferphosphat, Kupferpyrophosphat u. s. w. An Stelle eines einzigen Metallsalzes kann man auch Gemische zweier oder mehrerer verschiedener Metallsalze anwenden. Das Verfahren besteht ganz allgemein darin, daß das 1-Aminoanthrachinon mit dem betreffenden Metallsalz auf Temperaturen von 230 bis 260° in geschlossenen Gefäßen erhitzt wird. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes geschieht wie im Pat. 186 636 angegeben ist. — 10 Teile 1-Aminoanthrachinon, 30 Teile Chromisulfat werden 12 Stunden in geschlossenem Gefäß auf 240 bis 250° erhitzt. — 10 Teile 1-Aminoanthrachinon, 5 Teile Eisenchlorid subl. werden in der oben beschriebenen Weise in Farbstoff übergeführt. — 10 Teile 1-Aminoanthrachinon, 12 Teile Kupfervitriol werden wie bei I und II behandelt. — 10 Teile 1-Aminoanthrachinon, 10 Teile Ferrisulfat werden wie oben erhitzt. — 10 Teile 1-Aminoanthrachinon, 9 Teile Kupferchlorid werden wie angegeben erhitzt.

Farbstoffe der Anthracenreihe. Die Badische Anilin- & Sodafabrik (D. R. P. Nr. 185 221) ändert das Verfahren des Pat. 172 609 (J. 1906, 166) dahin, daß man an Stelle der dort verwendeten Kondensationsprodukte aus Aminoanthrachinon und Glycerin hier die nach dem Verfahren des Pat. 176 018 (J. 1906, 56) darstellbaren Kondensationsprodukte aus Anthrachinonderivaten und Glycerin mit kaustischen Alkalien verschmilzt. — 10 Teile des Kondensationsproduktes aus Anthranol und Glycerin werden in 50 bis 60 Teile geschmolzenes Ätzkali bei etwa 180° eingetragen, die Temperatur der Schmelze wird auf 230 bis 240° gesteigert und so lange gehalten, bis keine Zunahme der Farbstoffbildung mehr zu beobachten ist. Die Schmelze wird alsdann mit viel Wasser gelöst, aufgekocht, kochend filtriert und der auf dem Filter als violette Paste zurückbleibende Farbstoff heiß gewaschen; er gelangt am besten in Teigform zur Verwendung. Mit alkalischer Hydrosulfitlösung liefert der Farbstoff beim Erwärmen eine prachtvoll fuchsinrot-fluorescierende Küpe, welche die vegetabilische Faser rotviolett anfärbt; beim Waschen wird die Färbung blaustichig violett. Die erzielten Färbungen sind äußerst chlorecht. — Analoge Farbstoffe werden erhalten durch Verschmelzen der übrigen, nach dem Verfahren des Pat. 176 018 erhaltenen Kondensationsprodukte mit kaustischen Alkalien.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 185 223) liefern auch die nach dem Verfahren des Pat. 181 176 aus Naphthanthrachinon bez. dessen Hydroverbindungen mit Glycerin darstellbaren Kondensationsprodukte bei analoger Behandlung ebenfalls Küpenfarbstoffe, welche Baumwolle in

blauen bis grünblauen Tönen anfärben. Es werden z. B. a) 10 Teile des acetonlöslichen Kondensationsproduktes aus Naphthanthrachinon und Glycerin (Pat. 181 176) mit 30 Teilen festem Ätzkali, gelöst in 30 Teilen absolutem Alkohol, während 1/2 Stunde auf 150° und hierauf eine weitere 1/2 Stunde auf 165 bis 170° erhitzt. Die Schmelze wird mit Wasser ausgekocht. Der Rückstand kann als Paste direkt zum Färben verwendet werden. Mit Natriumhydrosulfit und Natronlauge gefärbt erhält man auf Baumwolle ein rötliches Blau von hervorragender Chlorechtheit. — b) Einen bedeutend grünstichigeren Farbstoff erhält man, wenn man in ein geschmolzenes Gemisch von 100 Teilen Kalihydrat und 20 Teilen entwässertem Natriumacetat bei 200° 50 Teile des Kondensationsproduktes aus Naphthanthrachinon und Glycerin einträgt und die Temperatur 1/4 bis 1/2 Stunde bei 200 bis 210° hält. Die weitere Aufarbeitung der Schmelze geschieht wie oben. — Charakteristisch ist die Farbe der alkalischen Hydrosulfitküpe; dieselbe ist bei a) violettblau, bei b) rot. Baumwolle wird in der Küpe des Farbstoffs a) viel grünstichiger angefärbt als in der Küpe des Farbstoffs b), welche ein blaues Violett erzeugt. Wäscht man jedoch die Färbungen gründlich aus, bis alles Hydrosulfit entfernt ist, so ändern sich die Verhältnisse vollständig: a) liefert dann ein rötliches Blau, b) ein Blaugrün.

Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe der Bad. Anilin- & Sodafabrik (D. R. P. Nr. 185 222) besteht darin, daß man die nach den Verfahren der Pat. 172 609 und 185 221 erhältlichen Farbstoffe mit Nitrierungsmitteln behandelt und dann eventuell noch reduziert. 10 Teile des nach Beispiel I des Pat. 172 609 aus Benzanthrachinolin (vgl. Pat. 176 019) erhaltenen Farbstoffs werden in 75 Teilen Salpetersäure von 47° Bé. unter Kühlung eingetragen, wobei man die Temperatur nicht über 0° steigen läßt. Sobald kein unveränderter Farbstoff mehr vorhanden ist, wird das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen; der abgeschiedene Farbstoff wird abfiltriert und gewaschen. Er stellt in trockenem Zustand ein dunkelgrünes Pulver dar. Das rohe Produkt löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit schmutziggrüner, in kochendem Nitrobenzol mit grünblauer Farbe. In Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien ist es unlöslich; mit alkalischem Hydrosulfit gibt es bei gelindem Erwärmen eine grünstichig blau gefärbte Küpe, welche die vegetabilische Faser reinblau anfärbt; beim Waschen geht diese Färbung in ein gelbstichiges Grün von hervorragender Echtheit über. — 10 Teile des nach dem Verfahren des Pat. 185 221 aus Benzanthron erhaltenen Farbstoffs werden in 100 Teilen Eisessig suspendiert und unter beständigem Rühren bei gewöhnlicher Temperatur versetzt mit einer Mischung von 30 Teilen Salpetersäure von 47° Bé. und 60 Teilen Eisessig; das Reaktionsgemisch wird alsdann langsam erwärmt und etwa 12 Stunden bei einer Temperatur von etwa 60° weiter gerührt. Nach dem Erkalten wird filtriert; das im Rückstand bleibende Nitroderivat wird erst mit Eisessig und dann mit Wasser zur Entfernung der überschüssigen Salpetersäure ge-

waschen und getrocknet. Das rohe Produkt bildet ein dunkel gefärbtes Pulver, es ist in Wasser, verdünnten Alkalien und Säuren unlöslich; schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; ziemlich löslich in siedendem Nitrobenzol, aus welchem der Farbstoff in reiner Form auskristallisiert. Der Farbstoff liefert eine blau gefärbte Hydrosulfitküpe, welche die vegetabilische Faser blau anfärbt; beim Waschen liefern die Färbungen grüne, sehr echte Töne. — 10 Teile des erhaltenen Nitroprodukts werden in 600 Teilen 10proz. Schwefelnatriumlösung suspendiert und während etwa 3 Stunden auf Wasserbadtemperatur erwärmt. Die heiße Reaktionsmasse wird alsdann filtriert und der abgeschiedene Farbstoff durch Waschen mit heißem Wasser von der Schwefelnatriumlösung befreit. Er stellt in trockenem Zustand ein dunkel gefärbtes Pulver dar, das sich von dem angewendeten Produkt hauptsächlich dadurch unterscheidet, daß es sich in Nitrobenzol mit grüner Farbe löst. Es verhält sich beim Färben in der Küpe wie das Produkt des vorigen Beispiels.

Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe der Bad. Anilin- & Sodafabrik (D. R. P. Nr. 186 596) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die nach dem Verfahren des Pat. 175 067 (J. 1906, 59) erhältlichen Produkte mit Halogenen oder halogenentwickelnden Mitteln behandelt. — 10 Teile des Produkts, erhalten nach Pat. 175 067, werden mit 100 Teilen Nitrobenzol innig gemischt und bei gewöhnlicher Temperatur mit 7 Teilen Sulfurylchlorid versetzt. Man erwärmt die Mischung dann während 3 Stunden unter Rühren auf 60 bis 70°, verdünnt nach dem Erkalten mit 100 Teilen Alkohol, filtriert und wäscht mit Alkohol, eventuell noch mit Wasser. — Oder 10 Teile des Produkts, erhalten nach Pat. 175 067, werden innig mit 100 Teilen Nitrobenzol vermischt, darauf leitet man bei gewöhnlicher Temperatur während $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde langsam Chlor ein. Die braungelbe Farbe der Flüssigkeit schlägt nach Orangerot um. Man verdünnt mit 100 Teilen Alkohol, filtriert, wäscht mit Alkohol und eventuell noch mit Wasser aus.

Verfahren zur Darstellung eines braunen Farbstoffs aus $\alpha_1 \alpha_4$-Dinitronaphthalin der Bad. Anilin- & Sodafabrik (D. R. P. Nr. 187 912) besteht darin, daß man dasselbe mit einer höchstens die Hälfte seines Gewichtes betragenden Menge Traubenzucker in alkalischer Lösung in Gegenwart von Sulfiten oder Bisulfiten der Alkalien oder alkalischen Erden erhitzt. — 100 k $\alpha_1 \alpha_4$-Dinitronaphthalin, 400 k Wasser, 30 k Traubenzucker, 200 k Natriumbisulfit von 38 bis 40° Bé. und 200 k Natronlauge von 30° Bé. werden so lange auf etwa 75° erwärmt, bis kein unverändertes Dinitronaphthalin mehr nachzuweisen ist. Dieser Punkt ist nach etwa 3 Stunden erreicht. Die Lösung, welche eine rotbraune Farbe mit brauner Fluorescenz angenommen hat, wird nun mit 265 k Salzsäure von 20° Bé. angesäuert und der Farbstoff mit Kochsalz völlig ausgesalzen, filtriert, gepreßt und getrocknet. Der Farbstoff bildet ein schwarzes Pulver, welches

in kaltem Wasser mit rotbrauner Farbe und brauner Fluorescenz löslich ist.

Verfahren zur Darstellung von roten Küpenfarbstoffen der Bad. Anilin- & Sodafabrik (D. R. P. Nr. 184905) besteht darin, daß man Diaminoanthrachinone, insbesondere 1.5-Diaminoanthrachinone, α- und δ-Diaminoanthrachinon mit zwei Molekülen 2-Chloranthrachinon kondensiert. 20 k 2-Chloranthrachinon, 10 k 1.5-Diaminoanthrachinon, 15 k Natriumacetat (entwässert), 3 k Kupferchlorür (oder Chlorid), 600 k Naphthalin (oder Nitrobenzol) werden 15 bis 20 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die neue Verbindung kristallisiert bereits aus kochendem Nitrobenzol vollkommen aus. Es wird heiß filtriert, mit Toluol nachgewaschen, um etwaiges Naphthalin oder Nitrobenzol zu entfernen, hierauf mit Salzsäure oder Eisessig und zuletzt mit Wasser behandelt, wobei Natriumacetat bez. -chlorid und die Kupfersalze in Lösung gehen. Die Verbindung bildet ein wertvolles Ausgangsmaterial zur Herstellung von Farbstoffen. So gelangt man z. B. durch Behandeln mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure ohne bez. unter Zusatz von Borsäure zu grüngrau bis bordeauxrot färbenden sauren Wollfarbstoffen. — Mit alkalischer Hydrosulfitlösung erhält man eine gelbrote Küpe, aus der Baumwolle in roten Nuancen angefärbt wird, die von einer hervorragenden Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien, Säuren, Chlor und Licht sind.

Verfahren zur Darstellung gelber Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe der Bad. Anilin- & Sodafabrik (D. R. P. Nr. 191111) besteht darin, daß man die Acetylderivate der halogensubstituierten 1-Aminoanthrachinone für sich oder unter Zusatz von Kondensationsmitteln, eventuell in Gegenwart geeigneter Lösungs- bez. Verdünnungsmittel, erhitzt. — 50 Teile 1-Diacetamino-2.4-dibromanthrachinon werden 1 Stunde auf 270° erhitzt. Dabei schmilzt das gelbe Pulver zu einer braunen Masse zusammen. Nach dem Erkalten wird diese pulverisiert. Durch Extrahieren mit Nitrobenzol oder durch Kochen mit Natriumhypochloritlösung kann daraus der reine Farbstoff gewonnen werden. — In 75 Teile siedendes Nitrobenzol werden 5 Teile Natriumacetat (entwässert), 1 Teil Kupferchlorür und 5 Teile 1-Acetamino-2-bromanthrachinon eingetragen. Die Masse wird 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, mit Nitrobenzol, Alkohol, Wasser, verdünnter Salzsäure und abermals mit Wasser gewaschen. Das getrocknete Produkt wird zweckmäßig durch Lösen in Schwefelsäure und Wiederausfällen mit Wasser in feinere Verteilung gebracht. — In 75 Teile siedendes Nitrobenzol werden 1,5 Teile Bleioxyd, 2 Teile Bleiacetat (entwässert) und 5 Teile 1-Diacetamino-2.4-dibromanthrachinon eingetragen. Nach dreistündigem Kochen wird erkalten gelassen, abgesaugt, mit Nitrobenzol, Alkohol, verdünnter Essigsäure und Wasser gewaschen. — In 75 Teile siedendes Naphthalin werden 5 Teile entwässertes Natriumacetat, 1 Teil Kupferchlorür und 5 Teile 1-Diacetamino-2.4-dibromanthrachinon eingetragen. Nach dreistündigem Sieden

wird die Schmelze mit 300 Teilen Toluol aufgenommen und genau so aufgearbeitet, wie im 2. Beispiel beschrieben.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 192 970) erhitzt man an Stelle der Acetylderivate der halogensubstituierten 1-Aminoanthrachinone die durch Behandlung dieser Stoffe oder der Acetylderivate der nicht halogenisierten 1-Aminoanthrachinone mit Säurechloriden, wie Phosphoroxychlorid, Phosphorpentachlorid, Sulfurylchlorid erhältlichen Verbindungen für sich oder unter Zusatz von Kondensationsmitteln, u. U. in Gegenwart geeigneter Lösungs- bez. Verdünnungsmittel. — 10 Teile Produkt aus 1-Aminoanthrachinon werden in 150 Teile siedendes Nitrobenzol eingetragen, 4 Teile Aluminiumchlorid hinzugefügt und die Mischung 1 Stunde im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten werden 150 Teile Alkohol hinzugefügt, der abgeschiedene Farbstoff wird abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Er färbt Baumwolle aus der Hydrosulfitküpe in orangegelben Tönen an. — 10 Teile Produkt aus 1-Amino-2.4-dichloranthrachinon werden in 150 Teile siedendes Nitrobenzol eingetragen, 4 Teile Eisenchlorid hinzugefügt, worauf noch 1 Stunde im Sieden erhalten wird. Die Aufarbeitung geschieht wie vorhin. — 10 Teile Produkt aus 1-Amino-2.4-dibromanthrachinon werden in 200 Teile siedendes Nitrobenzol eingetragen, 2 Teile Kupferchlorür hinzugefügt, worauf 2 Stunden im Sieden erhalten wird.

Verfahren zur Darstellung eines orangeroten Küpenfarbstoffs der Bad. Anilin- & Sodafabrik (D. R. P. Nr. 192 436) besteht darin, daß 2-Methyl-1.2'-dianthrachinonylamin mit Alkalien zweckmäßig unter Zusatz von Oxydationsmitteln behandelt wird. — 10 Teile 2-Methyl-1.2'-dianthrachinonylamin werden mit 10 Teilen Bleioxyd (PbO) innig gemischt und hierauf in 40 Teile bei 170° geschmolzenes Kalihydrat (etwa 97proz.) eingetragen. Man rührt $^1/_2$ bis 1 Stunde bei dieser Temperatur, läßt die Masse abkühlen, kocht sie mit Wasser (zur Entfernung des Alkalis), dann mit verdünnter Salpetersäure (zur Entfernung des Bleis und Bleioxyds) aus. Der so erhaltene Farbstoff kann durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol in reiner Form erhalten werden. — Mit alkalischen Reduktionsmitteln, z. B. Natriumhydrosulfit und Natronlauge, liefert er eine violette Küpe, aus welcher Baumwolle violett angefärbt wird; die violette Farbe geht an der Luft, beim Waschen oder noch schneller durch Oxydationsmittel, wie z. B. Natriumhypochlorit, in ein Orangerot von großer Echtheit über.

Verfahren zur Darstellung löslicher Farbstoffe der Anthracenreihe der Bad. Anilin- & Sodafabrik (D. R. P. Nr. 192 484) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Oxyanthrachinone oder deren Derivate bei Gegenwart von Alkali mit Formaldehyd und schwefligsauren Salzen behandelt. 10 Teile Hexaoxyanthrachinon (in Form von 10proz. Paste) werden unter ständigem Rühren mit 100 Teilen neutraler Natriumsulfitlösung von 30 Proz. und 60 Teilen Natronlauge von 30 Bé. versetzt. In diese Mischung läßt man 5 bis 6 Teile Formaldehyd (30 Proz.) einfließen und erwärmt 3 bis 5 Stunden auf 90 bis

100°. Nach dem Erkalten wird durch Ansäuern mit etwa 100 Volumteilen Salzsäure (30 Proz.) und Zusatz von Kochsalz gefällt, abfiltriert und mit Kochsalzlösung gewaschen. Die Mengen des angewandten Sulfits und Alkalis können innerhalb ziemlich weiter Grenzen variiert werden. — Der Farbstoff stellt ein dunkelbraunes Pulver dar, welches in Wasser leicht mit bläulichroter Farbe löslich und mit Kochsalz, Glaubersalz u. s. w. wieder ausfällbar ist. Er eignet sich ganz besonders zum Baumwolldruck, wobei er (mit Metallbeizen kombiniert) leuchtende Drucke von hervorragenden Echtheitseigenschaften liefert. — Analog verfährt man bei Anwendung anderer Oxyanthrachinone, wie Hexacyanin (Hexaoxyanthrachinon), Cyanin R (Pentaoxyanthrachinon), Alizarinbordeaux (Tetraoxyanthrachinon, Chinalizarin) u. s. w.

Grüner Säurefarbstoff der Anthracenreihe. Die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 180016) haben das Verfahren des Pat. 179671 (J. 1906, 174) dahin geändert, daß man das durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Dinitroanthrarufindisulfosäure erhältliche rote Umwandlungsprodukt statt mit Schwefelalkalien oder Sulfhydraten hier in neutraler oder saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff bis zur Bildung des grünen Farbstoffes behandelt. — 10 k dinitroanthrarufindisulfosaures Natrium werden in 5 hl heißem Wasser gelöst, 10 k 50proz. Essigsäure zugesetzt und bei 75 bis 80° Schwefelwasserstoff durchgeleitet. Unter Bildung des im Pat. 176955 beschriebenen Umwandlungsproduktes wird die Flüssigkeit bald blutrot. Bei weiterem Einleiten von Schwefelwasserstoff wird die Flüssigkeit allmählich violett und dann blau. Sobald eine reine grünlichblaue Färbung erreicht ist und eine in konzentrierte Schwefelsäure gegossene Probe auf Zusatz von Borsäure nicht mehr die grüne Farbe des ersten Umwandlungsproduktes zeigt, sondern blaurot ist, unterbricht man die Schwefelwasserstoffzufuhr, erhitzt zum Kochen, filtriert vom abgeschiedenen Schwefel ab und salzt aus der Lösung den grünen Farbstoff aus.

Verfahren zur Darstellung von 1-Arylamino-8-naphtholsulfosäuren der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 181929) besteht darin, daß man 1.8-Aminonaphtholsulfosäuren oder deren Salze mit aromatischen Aminen, deren Substitutionsprodukten oder Salzen in Gegenwart von Wasser erhitzt. 341 Teile 1-amino-8-naphthol-3.6-disulfosaures Natrium werden mit 200 Teilen Anilin und 1000 Teilen Wasser 48 Stunden unter Druck auf 120° erhitzt. Das überschüssige Anilin wird darauf aus der mit Soda übersättigten Reaktionsmasse abdestilliert und nach dem Neutralisieren der Lösung die neue Säure durch Kochsalz gefällt und abfiltriert. Das so erhaltene Produkt löst sich leicht in warmem und ziemlich schwer in kaltem Wasser. Aus den wässerigen Lösungen des neutralen Natriumsalzes wird durch Säuren das saure Natriumsalz abgeschieden. Durch Kuppeln mit Diazoverbindungen werden wertvolle Farbstoffe erhalten. — Das Verfahren verläuft in analoger Weise bei Verwendung von anderen 1.8-Aminonaphtholsulfosäuren bez. von anderen Aminen oder sub-

stituierten Aminen. Man kann die Reaktion, wie das folgende Beispiel zeigt, auch in Gegenwart von Salzen der Amine oder von Kondensationsmitteln ausführen. 239 Teile 1.8-Aminonaphthol-4-sulfosäure werden mit 200 Teilen p-Toluidin, 150 Teilen salzsaurem p-Toluidin und 1000 Teilen Wasser 48 Stunden unter Druck auf 120° erhitzt. Das überschüssige p-Toluidin wird darauf aus der alkalisch gemachten Reaktionsmasse durch Destillation mit Wasserdampf entfernt und nach dem Neutralisieren der Lösung das neue Produkt mit Hilfe von Kochsalz gefällt, abfiltriert und gegebenenfalls durch Umlösen gereinigt. Die so erhaltenen Arylaminonaphtholsulfosäuren unterscheiden sich von den betreffenden unsubstituierten Aminonaphtholsulfosäuren selbst durch eine erheblich größere Löslichkeit ihrer sauren Alkalisalze und der freien Monosulfosäuren sowie durch eine schwerere Löslichkeit der neutralen Alkalisalze. Die arylierten Produkte gehen leicht in lösliche Nitrosoverbindungen über, die mit Alkali keine Violettfärbung geben.

Stickstoffhaltige Anthrachinonderivate der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 184391). Läßt man Aldehyde auf o-Aminoarylidoanthrachinone einwirken, so entstehen neue Farbkörper, welche voraussichtlich Azine sind. Die so erhältlichen Produkte liefern beim Sulfieren wertvolle Farbstoffe, welche Wolle in klaren und echten blauen bis grünen Tönen anfärben. In ein Gemisch von 10 k 1-p-Toluido-2-aminoanthrachinon (erhältlich aus 1-Nitro-2-aminoanthrachinon + p-Toluidin) und 100 k Eisessig werden bei 100° 10 k Formaldehyd (40proz. wässerige Lösung) eingetragen, wobei die Farbe der Lösung fast momentan von Rotviolett in Tiefblau umschlägt. Nach dem Erkalten scheidet sich der Farbstoff in Form eines blauen kristallinischen Niederschlages ab, der durch Kristallisation aus Eisessig, Pyridin u. s. w. rein erhalten werden kann. Die Sulfosäure des so erhaltenen Produktes färbt Wolle in schönen grünblauen Tönen an. Man erhält dieselbe z. B. durch Behandlung des erhaltenen Produktes mit schwach rauchender Schwefelsäure. — 10 k 1-p-Toluido-2-amino-3-Bromanthrachinon (erhältlich aus p-Toluidin + 1.3-Dibrom-2-aminoanthrachinon) werden mit 100 k Eisessig auf dem Wasserbade erwärmt und zu dem Gemisch 10 k Formaldehyd (40proz. Lösung) zugesetzt. Die anfangs rotviolette Lösung wird fast momentan tiefblau und das gebildete Azin scheidet sich in schönen blauen Nadeln ab. — Die Sulfosäure des so gebildeten Körpers färbt Wolle in blauen Tönen an. — 10 k 1-p-Toluido-2-amino-3-bromanthrachinon werden mit 100 k Eisessig auf dem Wasserbade erwärmt und zu dem Gemisch 10 k Benzaldehyd hinzugesetzt. Nach kurzer Zeit geht die anfangs rotviolette Farbe der Lösung in Blau über und nach 4- bis 6stündigem Erwärmen ist die Reaktion vollendet. Man läßt nun erkalten, wobei sich der Farbstoff in blauen Kristallen abscheidet. Seine Sulfosäure färbt Wolle in schönen blauen Tönen an.

Anthracenderivate der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 185548). Behandelt man α-Aminoanthra-

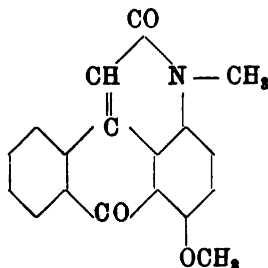
chinon und seine Derivate mit Ketonen vom Typus $CH_3—CO—R$ (worin R ein beliebiges Radikal wie CH_3, C_6H_5, $CH_2.COOH$ u. s. w. bedeutet) in Gegenwart von Alkalien, so entstehen neue Kondensationsprodukte, die teils als Farbstoffe, teils als Ausgangsmaterialien für Farbstoffe von Bedeutung sind. 50 k α-Aminoanthrachinon werden z. B. in fein verteiltem Zustande mit 1200 k Wasser, 100 k Aceton und 100 k Natronlauge von 34° Bé. am Rückflußkühler gekocht, bis kein unverändertes Amin mehr nachzuweisen ist. Das kristallinische Reaktionsprodukt wird abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Es kristallisiert aus Pyridin in gelblichen Prismen, die sich in konzentrierter Schwefelsäure gelb mit grünlicher Fluorescenz lösen. Die Analyse liefert Zahlen, welche auf ein Kondensationsprodukt aus 1 Mol. Aminoanthrachinon und 1 Mol. Aceton minus 2 Mol. Wasser hinweisen. — 10 k fein gemahlenes 1.4-Diaminoanthrachinon werden mit 5 hl Wasser, 20 k Natronlauge von 34° Bé. und 50 k Aceton 10 Stunden im Autoklaven auf 125° erhitzt. Man filtriert ab und löst den Rückstand in warmer Salzsäure, worauf das Chlorhydrat der Base auskristallisiert. Es färbt mit Tanninbrechweinstein gebeizte Baumwolle gelbbraun an. — 15 k 1.5-diaminoanthrachinondisulfosaures Kali werden in 5 hl Wasser gelöst und nach Zusatz von 20 k Natronlauge und 20 k Aceton 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Beim Ansäuern fällt das Kondensationsprodukt in braunen Flocken aus. Es färbt ungebeizte Wolle braun an. — 5 k 1-aminoanthrachinon-5-sulfosaures Natron werden mit 5 k Natronlauge, 250 *l* Wasser und 10 k Methyläthylketon 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die durch Zusatz von Säure sich abscheidenden Kristalle werden auf einem Filter gesammelt. — Ersetzt man das Methyläthylketon durch Acetophenon, so erhält man ein analoges Produkt.

Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Anthrachinonderivaten der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 192 201). Die Acetylverbindungen von sekundären α-Alkylamino- bez. Arylaminoanthrachinonen lassen sich, wie gefunden wurde, durch Behandlung mit Alkalien leicht in neue Anthracenderivate überführen, die als Farbstoffe bez. als Ausgangsmaterialien für Farbstoffe von Bedeutung sind. Die Reaktion verläuft unter Wasserabspaltung und gleichzeitiger innerer Kondensation (wahrscheinlich Pyridonringbildung), z. B. nach folgendem Schema:

CO
HC H₂ N—CH₃
C O
—H₂O =
CO

CO
HC N—CH₃
C
CO

Zur Darstellung der Acetylverbindungen kocht man z. B. die Aminoanthrachinone mit dem doppelten bis fünffachen Gewicht Essigsäureanhydrid, läßt die Lösung erkalten, worauf sie sich kristallinisch abscheiden. Sie werden sämtlich durch schwaches Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure verseift. Es werden z. B. 10 k Acetyl-1-methylaminoanthrachinon in fein verteiltem Zustande mit 5 hl Wasser und 10 k Natronlauge von 34° Bé. 6 Stunden unter Rühren gekocht, wobei das anfangs amorphe Amin in die kristallinische Form des Kondensationsproduktes übergeht. Dieses wird abfiltriert und gewaschen. Aus Pyridin kristallisiert es in gelben Nadeln. Die Analyse liefert Zahlen, welche auf Acetylmethylaminoanthrachinon minus 1 Mol. Wasser stimmen. — Auf gleiche Weise wird das Kondensationsprodukt aus Acetyl-1-methylamino-4-bromanthrachinon dargestellt und durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol in gelbbraunen Nadeln erhalten. — 10 k Diacetyl-1.5-dimethyldiaminoanthrachinon werden mit einer Lösung von 6 k Natriummetall in 150 k absolutem Methylalkohol 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht, der beim Erkalten sich abscheidende Körper abfiltriert und gewaschen. — Auf gleiche Weise wird das Kondensationsprodukt aus Acetyl-α-tolylaminoanthrachinon gewonnen. — 5 k Acetyl-1-methylamino-4-nitroanthrachinon werden mit einer Lösung von 2 k Natriummetall in 50 k absolutem Methylalkohol 3 Stunden gekocht. Der Körper enthält außer dem Pyridonkomplex noch den Methoxylrest, welcher durch Substitution der Nitrogruppe entstanden ist. Das Produkt hat also folgende Konstitution:



5 k 1-Acetylmethylamino-4-p-tolylaminoanthrachinon werden mit einer Lösung von 2 k Natriummetall in 50 k Methylalkohol 2 Stunden gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das Kondensationsprodukt in dunkelroten Kristallen ab. Seine Sulfosäure färbt ungebeizte Wolle violettrot. Das Chlorhydrat des Kondensationsprodukts aus 1-Acetylmethylamino-4-dimethylamino-anthrachinon färbt ungebeizte Wolle und tannierte Baumwolle violettrot.

Verfahren zur Darstellung von p-Diaminoanthrarufin- bez. p-Diaminochrysazinmonosulfosäure der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. (D. R. P. Nr. 190476) besteht darin, daß man die entsprechenden Disulfosäuren mit Schwefelsäure in Gegenwart von Reduktionsmitteln oder reduzierend wirkenden

Substanzen behandelt. — Ein Gemisch von 50 k Diaminochrysazindisulfosäure, 500 k Schwefelsäure von 63° Bé. und 25 k Borsäure werden auf 130° angewärmt und zu dieser Mischung 1 bis 2 k Zinnchlorür zugesetzt. Man hält nun die Schmelze so lange auf 130°, bis die vollständige Abspaltung einer Sulfogruppe erfolgt ist, was durch die bedeutend schwerere Löslichkeit der Monosulfosäure in Wasser zu erkennen ist. Die Schmelze wird in Wasser gegossen, filtriert und mit kaltem Wasser gewaschen. — 50 k Diaminochrysazindisulfosäure werden in 500 k Schwefelsäure von 63° Bé., denen 25 k Borsäure zugesetzt sind, gelöst und die erhaltene Mischung auf 130° angeheizt. Man setzt nun allmählich 4 k Eisenfeile hinzu und unterbricht das Erwärmen, sobald eine Sulfogruppe abgespalten ist. Die Aufarbeitung ist die gleiche wie im 1. Beispiel angegeben. — 50 k Diaminoanthrarufindisulfosäure werden unter Zusatz von 20 k Borsäure und 500 k Schwefelsäure von 63° Bé. gelöst und die Lösung auf 120° gebracht. Darauf setzt man 2 bis 4 k Phenol zu, worauf in ganz kurzer Zeit die allmähliche Abspaltung einer Sulfogruppe zu beobachten ist. Die Reaktion ist beendet, wenn spektroskopisch keine Disulfosäure mehr nachzuweisen ist. Nach dem Erkalten wird die Schmelze in Wasser gegossen, filtriert und ausgewaschen. — Eine Lösung von 50 k Diaminoanthrarufindisulfosäure und 20 k Borsäure in 500 k Schwefelsäure von 65° Bé. wird auf 150° angeheizt. Man setzt hierauf 1 bis 2 k Leukodiaminoanthrarufindisulfosäure zu, worauf sehr rasch die Abspaltung einer Sulfogruppe erfolgt. Wenn keine Disulfosäure mehr nachzuweisen ist, wird das Erhitzen unterbrochen und die Schmelze in der angegebenen Weise aufgearbeitet. — Ganz analog verläuft die Reaktion bei Verwendung anderer reduzierend wirkender Substanzen.

Darstellung blauer bis grüner Farbstoffe der Anthracenreihe. Die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 193 121) ändern das Verfahren des Pat. 158 287 (J. 1905, 156) dahin, daß sie freie Metalle verwenden. 10 k 1.2-Aminobromanthrachinon werden mit 5 k Kupferpulver und 100 k Naphthalin etwa 5 Stunden gekocht. Nach dieser Zeit wird die Schmelze heiß abgesaugt, der Filterrückstand mit Solvent-Naphtha und Alkohol ausgewaschen, getrocknet und daraus das Kupfer in bekannter Weise entfernt. Das Produkt ist identisch mit dem bekannten Indanthren. — 10 k 1.4-Aminooxy-2-bromanthrachinon werden unter Rühren mit 1 k Kupferpulver, 5 k wasserfreiem essigsauren Natron und 100 k Nitrobenzol 6 Stunden auf 210° erhitzt. Hierauf wird die Schmelze nach der im 1. Beispiel beschriebenen Methode aufgearbeitet. — 10 k 1-Amino-2-brom-4-oxyanthrachinon werden mit 2 k Kupferpulver, 3 k Ätznatron und 100 k Naphthalin 10 Stunden auf 210 bis 220° erhitzt. — 20 k 1.4-Diamino-2.3-dichloranthrachinon, 1 k Kupferstaub, 20 k essigsaures Natron, wasserfrei, und 200 k Naphthalin werden unter Rühren so lange auf 200 bis 210° erhitzt, bis die Mutterlauge fast entfärbt ist. Man saugt dann den abgeschiedenen kristallinischen Farbstoff ab und

wäscht mit heißem Toluol das Naphthalin aus. Das so erhaltene Produkt ist ein bronzeglänzendes Kristallpulver, unlöslich in Wasser. Ungebeizte Baumwolle wird in der Küpe in lebhaften grünen Tönen angefärbt.

Darstellung von Leukooxyanthrachinonen der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 183 332) ist dadurch gekennzeichnet, daß man in dem Verfahren des Hauptpatentes (148 792) die p-Nitrooxyanthrachinone bez. p-Aminooxyanthrachinone durch solche Derivate dieser Körper ersetzt, die in β-Stellung zu einem Hydroxyl noch eine Nitro- bez. Aminogruppe enthalten. — 10 Teile 2.4-Dinitro-1-anthrachinon werden durch Behandeln mit 60 Teilen Zinnchlorür und 120 Teilen konz. Salzsäure bei mäßiger Temperatur zur entsprechenden Diaminoverbindung reduziert und die Mischung dann direkt etwa 8 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Die Masse wird nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt und das gebildete Leukochinizarin abfiltriert und getrocknet. — 10 Teile 2.4-Diamino-1-oxyanthrachinon, erhalten z. B. durch Reduktion von 2.4-Dinitro-1-oxyanthrachinon mittels Schwefelnatrium, werden mit 30 Teilen Zinnchlorür und 60 Teilen konz. Salzsäure etwa 8 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Die weitere Verarbeitung geschieht wie oben beschrieben. — In derselben Weise wird verfahren bei Anwendung von Tetranitroanthrarufin bez. Tetranitrochrysazin oder der Reduktionsprodukte dieser Körper.

Verfahren zur Darstellung von alkylierten p-Diaminoanthrarufinen der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 185 546) ist dadurch gekennzeichnet, daß man 4.8-Dihalogenanthrarufine mit Monoalkylaminen in Gegenwart von Katalysatoren, wie z. B. metallischem Kupfer, behandelt. 10 Teile p-Dibromanthrarufin werden mit 50 Teilen einer 20proz. alkoholischen Aethylaminlösung und 2 Teilen Kupferpulver etwa 5 bis 6 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das abgeschiedene p-Diäthyldiaminoanthrarufin abfiltriert und aus Pyridin oder Chlorbenzol umkristallisiert. Es wird so in bronzeglänzenden, bei 292° schmelzenden Nadeln erhalten. — Oder 10 Teile Dibromanthrarufin werden mit 50 Teilen einer 20proz. alkoholischen Monomethylaminlösung wie oben beschrieben behandelt und das erhaltene Rohprodukt in der angegebenen Weise gereinigt. Das p-Dimethyldiaminoanthrarufin bildet kleine dunkelblaue Nadeln, die über 300° schmelzen. — Die entsprechende Sulfosäure unterscheidet sich von derjenigen vom Diäthyldiaminoanthrarufin durch eine wesentlich grünere Nuance. — Ersetzt man das p-Dibromanthrarufin durch gleiche Mengen p-Dichloranthrarufin, so werden dieselben Resultate erhalten.

Zur Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe ändern die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 181 879) das Verfahren des Hauptpat. 172 464 (J. 1906, 181) dahin, daß man an Stelle der daselbst verwendeten α-Polyaminoanthrachinone hier die entsprechenden Polyoxyanthrachi-

none mit den Alkalisalzen der Sulfosäuren oder Carbonsäuren primärer aromatischer Amine in Gegenwart von Zinnoxydul oder essigsaurem Zinnoxydul kondensiert. — 10 k Chinizarin werden mit 30 k p-toluidinsulfosaurem Natron ($CH_3 : SO_3H : NH_2$ = 1 : 2 : 4), 12 k Zinnchlorür und 15 k essigsaurem Natron gemischt und die Mischung mit 1 hl 90proz. Essigsäure 5 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird die Masse mit der vierfachen Menge Wassers verdünnt; der abgeschiedene Farbstoff wird abfiltriert, ausgewaschen und durch Lösen in Wasser und Fällen mit Kochsalz gereinigt. Er stellt in trockenem Zustand ein dunkelblaues Pulver dar, das sich in Wasser mit violetter, in verdünnten Alkalien und konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe löst. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird beim Stehen mit Borsäure violett, durch Versetzen mit Wasser wird sie zunächst beinahe farblos und dann violett. Der Farbstoff färbt ungebeizte Wolle in schönen violetten Tönen. — In derselben Weise verläuft der Prozeß bei Anwendung von Sulfanilsäure, Metanilsäure, p-Aminosalicylsäure, p-Aminobenzylsulfosäure u. s. w. — 10 k 1.4.5.8-Leukotetraoxyanthrachinon werden mit 10 k Borsäure, 15 k essigsaurem Natron und 30 k sulfanilsaurem Natron gemischt und die Mischung mit 50 *l* 50proz. Essigsäure 24 Stunden auf etwa 100° erhitzt. Die Schmelze wird dann mit der vierfachen Menge Wassers verdünnt und der abgeschiedene Farbstoff abfiltriert. Er wird durch Lösen in Wasser und Fällen der wässerigen Lösung mit Kochsalz in reinem Zustand gewonnen. In Wasser löst er sich mit blauer Farbe, die durch verdünnte Alkalien kaum verändert wird. Die blaue Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird durch Borsäure etwas grünstichiger; durch Wasserzusatz wird sie farblos, indem ein blauer, in reinem Wasser leicht löslicher Niederschlag entsteht. Der Farbstoff färbt ungebeizte Wolle in rein blauen Tönen. In dem Beispiel kann man die 10 k 1.4.5.8-Leukotetraoxyanthrachinon durch dieselbe Menge Tetraoxyanthrachinon und 25 k Zinnchlorür ersetzen; es ist aber dann zweckmäßig, auch etwa 20 k essigsaures Natron anzuwenden. — In derselben Weise reagieren Metanilsäure, p-Aminosalicylsäure, p-Aminobenzylsulfosäure u. s. w. — Eine Mischung von 10 k 1.4.5.8-Tetraoxyanthrachinon, 10 k Borsäure, 25 k Zinnchlorür, 25 k essigsaurem Natron und 30 k p-toluidinsulfosaurem Natron ($CH_3 : SO_3H : NH_2$ = 1 : 2 : 4) wird mit Wasser angeteigt und zweimal 24 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Der gebildete Farbstoff wird dann kochend in Wasser gelöst und ausgesalzen. Die Lösung in Wasser ist gelbgrün und wird durch verdünnte Säuren und Alkalien kaum verändert; größere Mengen Natronlauge färben sie blauer. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist grün und wird durch Borsäure gelbgrün. Der Farbstoff färbt ungebeizte Wolle in reinen gelbgrünen Tönen, die sich durch besondere Echtheit auszeichnen.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 191 731) kondensiert man an Stelle der α-Polyaminoanthrachinone hier p-Aminooxyanthrachinone bez. p-Aminomethoxyanthrachinone mit Sulfosäuren oder Car-

bonsäuren primärer aromatischer Amine in Gegenwart von essigsaurem Zinnoxydul. — 10 k p-Diaminoanthrarufindimethyläther werden mit 35 k p-toluidinsulfosaurem Natron ($CH_3:SO_3H:NH_2$ = 1:2:4), 12 k Zinnchlorür, 10 k Borsäure und 15 k essigsaurem Natron gemischt und die Mischung mit 50 k Eisessig etwa 10 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die blaue Schmelze wird dann in Wasser gelöst und der Farbstoff durch Kochsalz gefällt. Die wässerige Lösung des Farbstoffs wird durch Alkalien nicht verändert. Er löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit schwach grüner Farbe, die durch Verdünnen der Lösung mit Wasser in blau umschlägt. Ungebeizte Wolle färbt der Farbstoff im sauren Bade blau. — 10 k p-Aminomethoxyanthrachinon, dargestellt durch aufeinander folgendes Nitrieren und Reduzieren von dem nach dem Verfahren des Pat. 75054 erhältlichen α-Methyloxyanthrachinon, werden mit 35 k p-toluidinsulfosaurem Natron ($CH_3:SO_3H:NH_2$ = 1:2:4), 12 k Zinnchlorür, 10 k Borsäure und 15 k entwässertem essigsauren Natron gemischt und die Mischung mit 75 k Glycerin oder der gleichen Menge Phenol etwa 10 Stunden auf 130 bis 140° erhitzt. Die Schmelze wird dann in Wasser aufgenommen, durch Destillieren mit Wasserdampf vom Phenol befreit und die abfiltrierte Lösung mit Kochsalz versetzt. Der abgeschiedene grüne Farbstoff kann durch Überführen in das schwer lösliche Kalksalz gereinigt werden.

Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Farbstoffen der Anthracenreihe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 183395) besteht darin, daß man die durch Einwirkung von Brom oder bromentwickelnden Körpern auf 1.5- bez. 1.8-Aminoanthrachinonsulfosäuren erhältlichen Bromaminoanthrachinonsulfosäuren mit aromatischen Aminen, besonders mit Anilin und p-Toluidin, kondensiert und die so erhaltenen Kondensationsprodukte sulfoniert. — Zur Darstellung der neuen Bromderivate läßt man z. B. zu einer auf 60° erhitzten wässerigen Suspension von 10 k Natronsalz der 1.5-Aminoanthrachinonsulfosäure 15 k Brom langsam zufließen und erhitzt schließlich die Mischung kurze Zeit auf 80 bis 90°. Das erhaltene Produkt wird durch Kochsalz vollständig gefällt und dann abfiltriert. Es bildet im trocknen Zustande ein rotes bis rotbraunes Pulver, das sich in Wasser mit gelbstichigerer Nuance als das Ausgangsmaterial löst und Wolle bedeutend gelbstichiger anfärbt. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit schwach gelber Farbe, die beim Erwärmen mit Borsäure in ein Rot mit schwacher Fluorescenz übergeht. Das entsprechende, in analoger Weise dargestellte Bromderivat der 1.8-Aminoanthrachinonsulfosäure unterscheidet sich von dem 1.5-Isomeren durch die etwas rötere Farbe der wässerigen Lösung und durch die etwas geringere Löslichkeit in Wasser. — Zur Gewinnung des Kondensationsproduktes der Brom-1.5-aminoanthrachinonsulfosäure mit p-Toluidin wird das Bromderivat mit 10 Teilen p-Toluidin etwa 6 Stunden auf 140 bis 150° erhitzt, die auf etwa 70° erkaltete Schmelze in verdünnte Salzsäure gegossen und die entstandene Sulfosäure abfiltriert. Sie wird

dann mit überschüssiger Sodalösung aufgekocht, das abgeschiedene blaue Natronsalz abfiltriert und getrocknet. Dies bildet ein blaues, in Wasser schwer mit reinblauer Farbe lösliches Pulver, welches aus der wässerigen Lösung schon durch geringe Mengen Kochsalz oder Soda vollständig gefällt wird. Die fast farblose Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Erhitzen mit Borsäure zuerst blau, dann schwach blaugrün und stark dichroitisch. Das entsprechende Derivat der 1.8-Aminoanthrachinonsulfosäure zeigt im wesentlichen die gleichen Eigenschaften; es ist jedoch auch in heißem Wasser sehr schwer löslich und färbt etwas röter. — An Stelle der getrennten 1.5- und 1.8-Derivate kann auch ein Gemisch derselben benutzt werden. — Die weitere Sulfierung findet sehr leicht statt. Man löst z. B. das Gemisch der blauen Natronsalze der Monosulfosäuren in der zehnfachen Menge rauchender Schwefelsäure von 3 Proz. SO_3-Gehalt und läßt die Mischung einige Stunden bez. so lange bei 20° stehen, bis das Produkt in stark verdünnter Sodalösung löslich geworden ist. Die Masse wird dann in Wasser gegossen, der Farbstoff durch Kochsalz gefällt und in der üblichen Weise gereinigt. Er färbt ungebeizte Wolle in sehr reinen blauen Tönen. Werden als Ausgangsmaterialien die reinen 1.5- bez. 1.8-Derivate verwendet, so werden Farbstoffe von etwas mehr grüner bez. roter Nuance erhalten. — Die Darstellungsweise der Anilinderivate ist im wesentlichen dieselbe; sie färben etwas röter als die entsprechenden p-Toluidinkondensationsprodukte.

Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Antracenreihe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 188605) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Leuko-4.8-dithiol-1.5-dioxyanthrachinon mit aromatischen Aminen kondensiert und die so erhältlichen Kondensationsprodukte sulfoniert. — Es wurde gefunden, daß der durch Einwirkung von Schwefelnatrium auf Dinitroanthrarufindisulfosäure erhältliche blaugrüne Farbstoff durch Reduktion in saurer Lösung ein Leuko-4.8-dithiol-1.5-dioxyanthrachinon liefert. Dieses gibt durch Erhitzen mit aromatischen Aminen wohl charakterisierte Kondensationsprodukte, die auffallenderweise sämtlichen Schwefel vom Ausgangsmaterial, offenbar in der Disulfid- und nicht mehr in der Thioform, enthalten. Durch Sulfieren werden sie in wertvolle Farbstoffe übergeführt. Das Leuko-4.8-dithiol-1.5-dioxyanthrachinon ist ein rot- bis orangebraunes Pulver, das in Wasser ganz unlöslich und in allen indifferenten organischen Lösungsmitteln sehr schwer mit roter Farbe löslich ist. Das aus den Alkalisalzen durch verdünnte Mineralsäuren gefällte Disulfid, das die Zusammensetzung eines Dithioanthrarufins besitzt, bildet nach dem Umkristallisieren aus Chlorbenzol kupferglänzende dunkle Nadeln, die beim Zerreiben ein grünes Pulver geben. Die Lösung in Chlorbenzol ist grün, diejenige in konzentrierter Schwefelsäure ist grünblau und wird durch Erhitzen mit Borsäure etwas grüner. Durch Kondensation mit aromatischen Aminen liefert das Dithioanthrarufin dieselben Farbstoffe wie das entsprechende Leukoderivat, woraus sich die Bindung des Schwefels in diesen Farbstoffen ergibt. — Zur

Darstellung des Kondensationsproduktes aus Leuko-4.8-dithiol-1.5-dioxyanthrachinon und p-Toluidin erhitzt man z. B. 5 Teile Leuko-4.8-dithiol-1.5-dioxyanthrachinon mit 50 Teilen p-Toluidin und 5 Teilen kristallisierter Borsäure etwa 5 Stunden auf dem Wasserbade. Die zuerst rotviolette Schmelze wird bald graugrün und bei Luftzutritt grün. Sie wird dann mit Methylalkohol verdünnt und das abgeschiedene Kondensationsprodukt abfiltriert. — Zum Sulfonieren wird das Kondensationsprodukt in die 4- bis 5fache Menge rauchender Schwefelsäure von 10 Proz. Anhydridgehalt eingetragen und die Mischung so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Sulfonierung beendet ist. Die Sulfosäure wird in bekannter Weise abgeschieden. Sie färbt ungebeizte Wolle in saurem Bade in reingrünen Nuancen von hervorragender Echtheit. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt sie eine schwach oliv gefärbte Lösung, die durch Verdünnen mit Wasser zuerst rot und dann grün wird. — In analoger Weise wird der entsprechende Farbstoff aus Anilin erhalten.

Verfahren zur Darstellung eines roten Farbstoffs von Kalle & Cp., A.-G. (D. R. P. Nr. 182 260) besteht darin, daß man molekulare Mengen von Isatin und 3-Oxy(1)thionaphthen bez. seiner Carbonsäure miteinander kondensiert. — 15 Teile 3-Oxy(1)thionaphten werden in 3000 Teilen heißem Wasser gelöst, mit 2,2 Teilen calcinierter Soda versetzt und dann mit einer Lösung von 14,7 Teilen Isatin in 3000 Teilen heißem Wasser vermischt. Nach kurzem Aufkochen ist die Abscheidung des Kondensationsproduktes beendigt; es wird filtriert und ausgewaschen. — Verwendet man in obigem Beispiel anstatt der angegebenen Menge 3-Oxythionaphthen die äquivalente Menge, also 19,4 Teile 3-Oxythionaphthencarbonsäure, so erhält man das gleiche Kondensationsprodukt. Die Reaktion verläuft in dem gleichen Sinne unter Abspaltung von Kohlensäure.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 182 261) wird Isatin durch Isatinessigsäure ersetzt. Bei dem Erkalten scheidet sich der neue Farbstoff in Form seines Natriumsalzes in prächtig glänzenden, feurig roten Kristallschuppen ab. Durch Ansäuern erhält man die Farbstoffsäure in Form von roten Flocken. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit grünbrauner Farbe; auf Wolle erzeugt er klare rote Nuancen von sehr befriedigender Echtheit.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 193 150) wird an Stelle von Isatin dessen Chlorid mit 3-Oxy(1)thionaphthen bez. seiner Carbonsäure in molekularen Mengen, unter Ausschluß von Wasser, kondensiert. 15 Teile 3-Oxy(1)thionaphthen werden gelöst oder suspendiert in trockenem Benzol und hierauf mit 16,5 Teilen Isatinchlorid (vgl. Ber. 12, 456) versetzt. Darauf wird so lange am Rückflußkühler gekocht, bis die Farbstoffbildung bez. die Kondensation beendigt ist. Beim Erkalten scheidet sich der Farbstoff in violetten bronzeglänzenden Nadeln ab. — An Stelle von 3-Oxy(1)thionaphthen kann mit demselben Erfolge die 3-Oxy(1)thionaphthen-2-carbonsäure verwendet werden, doch empfiehlt es sich, im Interesse der Beschleunigung der Reaktion hierbei möglichst

hochsiedende Lösungsmittel zu verwenden. — 19,4 Teile 3-Oxy(1)thionaphthen-2-carbonsäure werden gelöst oder suspendiert in trockenem Xylol und 16,5 Teile Isatinchlorid zugefügt. Hierauf wird so lange am Rückflußkühler gekocht, bis die Farbstoffbildung beendigt ist. Beim Erkalten krisallisiert der Farbstoff aus und kann in dieser Form direkt verwendet werden.

Verfahren zur Darstellung eines roten Farbstoffes von Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 193 272) besteht darin, daß man Anthranol mit Isatinchlorid kondensiert. 19,4 Teile Anthranol und 16,5 Teile Isatinchlorid werden mit 120 Teilen Benzol auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht. Die Kondensation erfolgt unter Salzsäureentwickelung. Nachdem diese nachgelassen und die Kondensation beendet ist, wird nach dem Erkalten filtriert und aus dem Filtrate durch Abdestillieren des Lösungsmittels der Farbstoff isoliert. Er ist in Wasser unlöslich, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, wie Äther, Alkohol, Benzol, Eisessig, leicht mit roter Farbe löslich. Beim Erwärmen in wässeriger Suspension mit Reduktionsmitteln, wie z. B. Hydrosulfit, geht er mit gelber Farbe in Lösung, aus welcher sich bei Luftzutritt der Farbstoff wieder abscheidet.

Verfahren zur Darstellung von 3-Chloralizarin und von Monochlorflavopurpurin von Wedekind & Cp. (D. R. P. Nr. 189 937) ist dadurch gekennzeichnet, daß auf die heißen, schwach angesäuerten, wässerigen Suspensionen des Alizarins oder Flavopurpurins nascierendes Chlor zur Einwirkung gebracht wird. 24 Teile Alizarin in etwa 100 Teilen Wasser suspendiert, werden zum Kochen gebracht und unter Rühren in der Siedehitze langsam mit einer Lösung von 24 Teilen Kaliumchlorat in etwa 1000 Teilen mit 100 Teilen roher Salzsäure angesäuertem Wasser versetzt. Der Niederschlag nimmt nach und nach eine hellgelbe Farbe an. Man filtriert, wäscht den Niederschlag wie gewöhnlich und trocknet. Die Ausbeute beträgt etwa 25 Teile. — 20 Teile Flavopurpurin, in etwa 1000 Teilen Wasser suspendiert, werden zum Sieden gebracht und unter Rühren in der Siedehitze langsam in einer Lösung von 20 Teilen Kaliumchlorat in etwa 1000 Teilen Wasser, das mit 100 Teilen roher Salzsäure angesäuert ist, versetzt. Der Niederschlag nimmt nach und nach eine hellere Farbe an. Man filtriert, wäscht und trocknet. Die Ausbeute beträgt etwa 18 Teile. Das Monochlorflavopurpurin soll als Zwischenprodukt zur Darstellung neuer Farbstoffe dienen und stellt zugleich einen Beizenwollfarbstoff von hervorragender Echtheit dar. Chrom- sowie tonerdegebeizte Wolle wird in gelberen Nuancen angefärbt als von Flavopurpurin. Auf tonerdegebeizter Baumwolle werden ebenfalls viel gelbere Ausfärbungen erzielt als mit Flavopurpurin, jedoch sind dieselben gegen Seifen und Chloren nicht echter.

Verfahren zur Darstellung von Anthracenderivaten aus α-Dianthrachinonyl und dessen Derivaten von R. Scholl (D. R. P. Nr. 190 799) besteht darin, daß man diese Ver-

bindungen mit sauren Reduktionsmitteln behandelt. — 1 Teil α-Dianthrachinonyl wird in 30 Teilen Schwefelsäure 66° Bé. gelöst und 1 Teil Kupferpulver hinzugefügt. Die gelbbraune Lösung des α-Dianthrachinonyls wird durch den Kupferzusatz fast sofort dunkelgrün. Es wird 15 bis 20 Minuten bei 40 bis 50° turbiniert, dann vom überschüssigen Kupfer abfiltriert und der Farbstoff durch Eingießen des Filtrats in Eis und Wasser ausgefällt. Mit Wasser ausgewaschen und bei 150° getrocknet, stellt er ein braungelbes Pulver dar, unlöslich in Wasser, in wässerigen Alkalien und Säuren, leicht in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe, sehr schwer löslich in tiefsiedenden organischen Mitteln. Durch Umkristallisieren aus Xylol oder Nitrobenzol erhält man ihn in gelbbraunen Kristallen. An Stelle von Kupfer lassen sich mit demselben Erfolge andere Metalle, z. B. Nickel, Eisen, Zink verwenden. — 1 Teil α-Dianthrachinonyl wird mit 1 Teil Zinnchlorür, 1 Teil Alkohol (von 96 Proz.) und 1 Teil konzentrierter Salzsäure 1 Stunde lang im Druckgefäße auf 150° erhitzt. Die Reaktionsmasse wird nach dem Erkalten mit Wasser versetzt, der ausgeschiedene Farbstoff mit Wasser gewaschen und getrocknet. — 1 Teil Tetrabrom-α-Dianthrachinonyl wird mit 30 Teilen Schwefelsäure 66° Bé. und 1 Teil Kupferpulver 20 Minuten bei 40 bis 50° turbiniert. Es wird vom überschüssigen Kupfer abfiltriert und der Farbstoff durch Eingießen des Filtrats in Eis und Wasser ausgefällt.

Oxazinfarbstoffe untersuchten R. Nietzki und V. Becker (Ber. deutsch. 1907, 3397).

5. **Azofarbstoffe.** Verfahren zur Darstellung eines orangefarbenen Monoazofarbstoffes der Akt.-Ges. für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 180301) besteht darin, daß man die Diazoverbindung des o-Chlor-p-nitranilins mit β-Naphthol kombiniert bei Ausschluß oder bei Gegenwart eines Faserstoffes oder eines zur Farblackbildung geeigneten Substrates. — 15 Teile β-Naphthol werden in der 1 Mol. entsprechenden Menge Natronlauge und Wasser gelöst; die mit Eis gekühlte Lösung wird mit Salzsäure schwach angesäuert, wobei sich das Naphthol in feiner Verteilung ausscheidet. Man läßt alsdann die aus 17,2 Teilen o-Chlor-p-nitranilin vermittels 7 Teilen Nitrit in salzsaurer Lösung erhaltene Diazoverbindung einlaufen. Nach kurzer Zeit ist die Farbstoffbildung vollendet und man filtriert, nach vorherigem kurzen Anwärmen, den Farbstoff ab, welcher entweder in der Form einer Paste direkt verwendet oder vorher getrocknet werden kann. — 0,84 k β-Naphthol werden in 2 *l* Natronlauge von 22° Bé. und 35 *l* Wasser gelöst, welch letzterem vorher 5 k Tragantschleim, enthaltend 50 g Tragant im Liter, zugesetzt worden war. Mit dieser Lösung wird der zu färbende Stoff getränkt und darauf der Farbstoff auf der Faser gebildet, indem man den mit Naphthol imprägnierten Stoff durch eine Diazolösung nimmt, welche aus 172 g o-Chlor-p-nitranilin, 447 cc Salzsäure (21° Bé.), 2 k Eiswasser unter Anwendung von 70 k Nitrit hergestellt und zuvor mit einer Lösung von 660 g essigsaurem

Natrium in $5^1/_2$ *l* Wasser verdünnt war. — Man stellt aus 1,72 k o-Chlor-p-nitranilin vermittels 0,7 k Natriumnitrit und 3,5 k Salzsäure von 20° Bé. die Diazolösung her und fügt dieser auf etwa 50 *l* verdünnten Lösung 10 *l* einer 20proz. Chlorbariumlösung zu. Die Mischung rührt man alsdann ein in eine Lösung, welche hergestellt wurde aus 1,4 k β-Naphthol, 1 k Natronlauge von 40° Bé., 60 *l* Wasser und welcher außerdem 100 k einer 5proz. Tonerdepaste sowie 2 k fein verteilten Schwerspats zugesetzt worden war. Die Bildung des leuchtend orangerot gefärbten Farblacks beginnt sofort beim Zusammenbringen der beiden Flüssigkeiten und ist nach kurzem Rühren beendet. Man filtriert ab, wäscht den Farblack mit Wasser aus und trocknet ihn in der üblichen Weise.

Zur Darstellung nachchromierbarer Monoazofarbstoffe behandelt die Akt.-Ges. für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 189 304) die aus diazotierter Pikraminsäure und Naphtholsulfosäuren, Naphthylaminsulfosäuren, Aminonaphtholsulfosäuren, Dioxynaphthalinsulfosäuren erhältlichen Farbstoffe mit den Sulfhydraten alkalischer Erden. — Der aus 17,1 Teilen Pikraminsäure und 22,2 Teilen 2.6-naphtholmonosulfosaurem Natrium erhaltene Farbstoff wird in Form einer feuchten Farbpaste in 150 *l* Wasser eingerührt, dem 6 Teile gelöschter Kalk hinzugefügt wurden, um das Phenolhydroxyl der Naphtholsulfosäure zu binden; man wärmt auf 90 bis 100° an und fügt eine Lösung von Calciumsulfhydrat zu, welche durch Auflösen von 65 Teilen kristallisiertem Schwefelnatrium, 32 Teilen Chlorcalcium in 1 hl Wasser und darauffolgende Filtration bereitet wurde. Die Reduktion des Farbstoffs geht sehr rasch vor sich. Der Farbstoff wird abfiltriert, auf Zusatz von Soda gelöst und aus der mit Essigsäure schwach angesäuerten Lösung ausgesalzen. Er färbt Wolle in saurem Bade in bräunlichen Tönen, die beim Nachchromieren in ein tiefdunkles Braunrot übergehen. Durch diesen Nuancenunterschied unterscheidet er sich von dem als Ausgangsmaterial dienenden Farbstoff, der Wolle in saurem Bade bordeaux färbt und nachchromiert ein schwärzliches Braun liefert. Außer durch den Nuancenunterschied zeichnet sich der nach vorstehendem Beispiel dargestellte Farbstoff von dem die beiden Nitrogruppen enthaltenden Ausgangsmaterial durch größere Waschechtheit und größere Pottingechtheit aus. — Verwendet man an Stelle des in vorstehendem Beispiel beschriebenen Monoazofarbstoffes andere von der Pikraminsäure sich ableitende Monoazofarbstoffe, so erhält man neue nachchromierbare Farbstoffe von ähnlichen Eigenschaften.

Verfahren zur Darstellung roter Disazofarbstoffe aus den Sulfosäuren des p-Diaminophenyläthers der Akt.-Ges. für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 192 404) besteht darin, daß man die Tetrazoverbindungen dieser Sulfosäuren mit β-Naphthol kombiniert. Es werden z. B. 20,2 k p-diaminophenylätherdisulfosaures Natrium in wässeriger Lösung vermittels 55 k Salzsäure von 12° Bé. und 6,9 k Nitrit diazotiert. Die Diazoverbindung läßt man dann einwirken auf

eine unter Anwendung von 12 k Natronlauge hergestellte wässerige Lösung von 15,5 k β-Naphthol, welche durch Sodazusatz bis zum Schluß der Kombination alkalisch gehalten wird. Der entstehende Farbstoff scheidet sich aus, wird durch Abfiltrieren von der Mutterlauge getrennt, gepreßt und getrocknet. Er färbt Wolle in saurem Bade in schönen und waschechten roten Tönen an. Einen ähnlichen Farbstoff erhält man, wenn an Stelle der in dem vorstehenden Beispiel angegebenen Disulfosäure des p-Diaminophenyläthers die Monosulfosäure dieser Diaminoverbindung angewendet wird.

Verfahren zur Herstellung gelber Disazofarbstoffe aus den Sulfosäuren des p-Diaminophenyläthers der Akt.-Ges. für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 192891) besteht darin, daß man die aus den Tetrazoverbindungen dieser Sulfosäuren mit Phenol, o- bez. m-Kresol erhältlichen Farbstoffe alkyliert. — 40,4 k p-diaminophenylätherdisulfosaures Natrium werden in wässeriger Lösung vermittels 125 k Salzsäure von 12° Bé. und 14 k Nitrit diazotiert. Die Tetrazoverbindung läßt man einlaufen in eine Lösung von 22 k Phenol in 25 k Natronlauge und 45 k calcinierte Soda. Nach beendeter Kombination wird die alkalische Lösung durch Zusatz von Säuren nahezu neutralisiert und der Farbstoff durch Zusatz von Kochsalz gefällt. Um die Alkylierung auszuführen, ist es nicht erforderlich, den gefällten Farbstoff zu trocknen, sondern man löst den feuchten Farbstoff in 400 k Alkohol auf und erhitzt die Lösung nach Zusatz von 25 k Bromäthyl und 25 k calcinierter Soda in geschlossenem Gefäß ungefähr 16 Stunden auf 60°. Man destilliert alsdann den Alkohol ab, löst den Farbstoff in Wasser auf und fällt ihn aus der eventuell vorher neutralisierten Lösung durch Zusatz von Kochsalz aus. — Ersetzt man in dem vorstehenden Beispiel die p-Diaminophenylätherdisulfosäure durch die äquivalente Menge einer Monosulfosäure des p-Diaminophenyläthers, so erhält man einen Farbstoff von ähnlichen Eigenschaften. Bei Herstellung der vorerwähnten Farbstoffe läßt sich anstatt Phenol die äquivalente Menge m-Kresol oder o-Kresol verwenden, wobei Farbstoffe mit ähnlichen Eigenschaften erhalten werden. — Es kann fernerhin die Alkylierung auch vermittels Chloräthyl oder eines anderen Äthylierungsmittels ausgeführt werden, an Stelle der Äthylgruppe kann mit im wesentlichen gleichem Resultat auch die Methylgruppe durch die üblichen Methylierungsmittel eingeführt werden.

Zur Herstellung von Azofarbstoffen behandelt die Badische Anilin- & Sodafabrik (D. R. P. Nr. 181782) Dioxyazofarbstoffe vom Typus



$$X<\begin{matrix}OH\\N=N\text{-}Y,\end{matrix}$$

worin Y den Rest des β-Naphthols bez. einer Mono-, Di- oder Trisulfosäure dieses Körpers darstellt, mit Alkylierungsmitteln. 4.2 Teile Natriumsalz des Farbstoffes aus 2-Amino-1-naphthol-5-sulfosäure und β-Naphthol werden in 200 Teilen Wasser und 26.6 Teilen Natronlauge

36° Bé. gelöst und bei 30 bis 40° unter allmählichem Zusatz von 20 Teilen Dimethylsulfat geschüttelt, bis eine Probe sich in Bicarbonat nicht mehr mit blauer Farbe löst. Der Farbstoff kristallisiert in Form von Nadeln aus, die abfiltriert und mit Kochsalzlösung gewaschen werden. Er löst sich in Wasser mit roter Farbe und färbt Wolle braunrot. — 26.4 Teile des Farbstoffes aus p-Aminophenol und β-Naphthol werden in 400 Teilen absolutem Alkohol gelöst, mit 5 Teilen festem Natron und 17 Teilen Äthyljodid versetzt und 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wird der in orangeroten Nadeln auskristallisierte Farbstoff abgesaugt und mit etwas Spiritus gewaschen. Er ist identisch mit dem Farbstoff aus p-Phenetidin und β-Naphthol. — 42 Teile des Farbstoffes aus 1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure und β-Naphthol (Mononatriumsalz) werden in 800 Teilen Wasser unter Zusatz von 13 Teilen calcinierter Soda gelöst und unter Kochen am Rückflußkühler 15 Teile Benzylchlorid langsam einlaufen gelassen. Unter Schäumen geht die Farbe der Lösung von Blau in Violettrot über. Die Reaktion ist bald zu Ende. Wenn kein unverändertes Ausgangsmaterial mehr nachzuweisen ist, wird der entstandene Benzylalkohol durch Dampfdestillation entfernt und die rückständige Lösung nach dem Erkalten mit etwa 2000 Teilen Wasser verdünnt. Auf Zusatz von Kochsalzlösung fällt der benzylierte Farbstoff in violetten Flocken aus. Er löst sich in Wasser mit violettroter Farbe, die durch Soda nicht verändert wird. Durch Natronlauge wird die Nuance gegen Gelb verschoben, Salzsäure fällt den Farbstoff in violetten Flocken.

Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer Monoazofarbstoffe der Triphenylmethanreihe der Badischen Anilin- & Sodafabrik (D. R. P. Nr. 189 936) besteht darin, daß man die durch Reduktion der im Pat. 186 989 beschriebenen Leukoverbindungen erhältlichen Produkte mit Diazoverbindungen der Benzol- oder Naphthalinreihe kombiniert. — Die in der üblichen Weise aus 9,3 Teilen Anilin dargestellte Diazolösung läßt man bei gewöhnlicher Temperatur unter Rühren einlaufen in eine mit der nötigen Menge Soda versetzte Lösung von 61,1 Teilen der reduzierten Leukoverbindung aus Tetramethyldiaminobenzhydrol + 2.6-Dinitrodiphenylamin-4.3'-disulfosäure und etwa 400 Teilen Wasser. Der gebildete Farbstoff scheidet sich in Form eines gelben Niederschlages aus. Nach etwa einer halben Stunde erwärmt man auf 50°, saugt ab, preßt und trocknet. Der so erhaltene Farbstoff ist ein gelbes Pulver, das sich leicht mit gelblichbrauner Farbe in Wasser löst und Wolle in gelben, beim Nachchromieren nach Grün umschlagenden Tönen anfärbt. — Die aus 22,3 Teilen 1.5-Naphthylaminsulfosäure in der üblichen Weise erhaltene Diazoverbindung läßt man unter Rühren bei gewöhnlicher Temperatur einlaufen in eine mit der nötigen Menge Soda versetzte Lösung von 61,1 Teilen der reduzierten Leukoverbindung aus Tetramethyldiaminobenzhydrol und 2.4-Dinitrodiphenylamin-6.3'-disulfosäure. Nach halbstündigem Rühren erwärmt man auf 50 bis 60°, salzt den Farbstoff mit Kochsalz aus, saugt

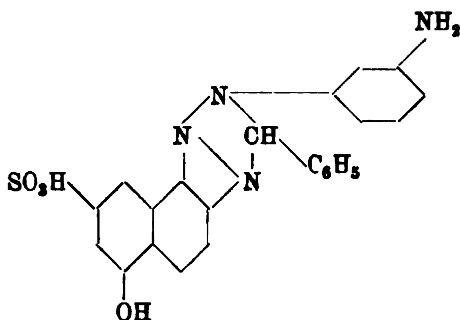
ab, preßt und trocknet. Der so erhaltene Farbstoff ist in ein braunrotes Pulver, das sich in Wasser leicht mit gelbbrauner Farbe löst und Wolle in braunen, beim Nachchromieren nach Blaugrün umschlagenden Tönen anfärbt.

Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer o-Oxymonoazofarbstoffe für Wolle von L. Casella & Cp., G. m. b. H. (D. R. P. Nr. 187150) besteht darin, daß man die Diazoverbindungen von o-Aminophenolderivaten auf Diaminodiphenyl- und Diaminophenylnaphthyläthersulfosäuren einwirken läßt. Die in bekannter Weise aus 15,4 k p-Nitro-o-aminophenol, 36 k Salzsäure und 6,9 k Nitrit hergestellte Diazolösung läßt man in eine mit überschüssiger Soda versetzte Lösung von 28 k Diaminodiphenyläther-p-sulfosäure (aus p-Phenolsulfosäure und Dinitrochlorbenzol) einlaufen. Man läßt einige Stunden in der Kälte rühren und salzt nach Erwärmen auf 60° den gebildeten Farbstoff aus. Er ist ein rotes, in Wasser mit oranger Farbe lösliches Pulver. Die direkte Färbung auf Wolle ist bräunlichorange; durch Behandlung mit Bichromat erhält man ein sattes Gelbbraun. — Ersetzt man 28 k Diaminodiphenyläther-p-sulfosäure durch 35 k Diaminophenyl-α-naphthyläther-4-sulfosäure (aus 1.4-Naphtholsulfosäure und Dinitrochlorbenzol), so erhält man einen Farbstoff von analogen Eigenschaften, der Wolle direkt etwas rötlicher färbt und durch Nachchromieren eine ganz ähnliche Nuance liefert. — 18,9 k o-Aminophenol-4-sulfosäure werden diazotiert und mit einer sodaalkalischen Lösung von 35 k Diaminophenyl-β-naphthyläther-7-sulfosäure (aus 2.7-Naphtholsulfosäure und Dinitrochlorbenzol) vermischt. Nach längerem Rühren wärmt man auf 60° an und salzt den Farbstoff aus. Er ist in Wasser sehr leicht mit oranger Nuance löslich und gibt in direkter Färbung auf Wolle eine bräunlichorange Nuance, die durch Chromieren in Braun umschlägt. — Die Diazolösung von 23,4 k 2-Nitro-6-aminophenol-4-sulfosäure wird in eine sodaalkalische Lösung von 35 k Diaminophenyl-β-naphthyläther-6-sulfosäure (aus 2.6-Naphtholsulfosäure und Dinitrochlorbenzol) eingetragen. Nachdem die Farbstoffbildung vollendet ist, wird der Farbstoff durch Aussalzen isoliert. Er ist ein dunkelbraunes Pulver, das sich in Wasser leicht mit blauroter Farbe löst und färbt Wolle direkt bräunlichrot. Durch Behandeln mit Bichromat erhält man dunkelbraune Töne. — Ersetzt man im letzten Beispiel die Diazoverbindung der Nitroaminophenolsulfosäure durch die Diazoverbindung von 19,9 k Pikraminsäure, so resultiert ein Farbstoff, der direkt braunrot färbt und durch Nachchromieren in ein tiefes Gelbbraun übergeht.

Darstellung von Polyazofarbstoffen. Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 187874) ändern das Verfahren des Hauptpat. 175666 (J. 1906, 191) dahin, daß man statt 2 Mol. des gleichen Aldehydomonoazofarbstoffes 2 Mol. verschiedener Aldehydomonoazofarbstoffe mit 1 Mol. 1.2-Diamino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure kondensiert und die so erhaltenen Disazokörper mit Diazoverbindungen kuppelt. — Man löst je 38 k der Farbstoffe aus m-Diazobenzaldehyd und 2.6-Naphtholsulfosäure bez. 1.5-

Naphtholsulfosäure zusammen in 40 hl Wasser, säuert mit 20 k Essigsäure an und trägt in die kochende Lösung 25,4 k 1.2-Diamino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure ein. Man kocht etwa 1/2 Stunde, setzt dann 85 k Salzsäure hinzu und kocht noch etwa 1 Stunde, filtriert dann ab und löst den Farbstoff mit der erforderlichen Menge Lauge in Wasser, gibt 32 k Soda hinzu und läßt zu der auf 0° gekühlten Lösung die Diazoverbindung von 9,3 k Anilin einfließen. Der Farbstoff bildet sich sofort; er wird mit Kochsalz abgeschieden und abfiltriert. Er färbt Baumwolle scharlachrot.

Diazotierbare Azofarbstoffe. Nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 191 024) vereinigen sich die im Pat. 180 031 (J. 1906, 62) beschriebenen Aminoderivate der Diaryloxynaphthotriazinsulfosäure mit Diazoverbindungen zu Farbstoffen, welche eine große Affinität zur Baumwollfaser zeigen und die außerordentlich wertvolle Eigenschaft besitzen, durch Diazotierung und Entwickelung auf der Faser vollkommen waschechte Färbungen zu liefern. Besonders zeigen die aus Monaminen abgeleiteten Monoazofarbstoffe lebhafte gelbrote bis bordeauxrote Töne, die bei der Entwickelung mit β-Naphthol die Nuance verhältnismäßig wenig ändern, jedoch an Intensität und Reinheit erheblich zunehmen. Die aus 9,3 k Anilin hergestellte Diazobenzollösung wird in eine mit Soda alkalisch gehaltene Lösung von 47 k der Säure folgender Konstitution



eingetragen. Man wärmt an und fällt den Farbstoff mit Salz aus. Er färbt ungebeizte Baumwolle orangerot. Mit β-Naphthol entwickelt erhält man ein waschechtes rötliches Orange. Die Eigenschaften einiger Farbstoffe sind in der nachstehenden Tabelle (S. 185) erläutert.

In gleicher Weise erhält man Monoazofarbstoffe von ganz analogen Eigenschaften aus Diazoverbindungen anderer Aminokörper, wie Toluidin, Xylidin, Aminophenoläther, Acetphenylendiamin, Sulfanilsäure, Naphthylaminsulfosäure.

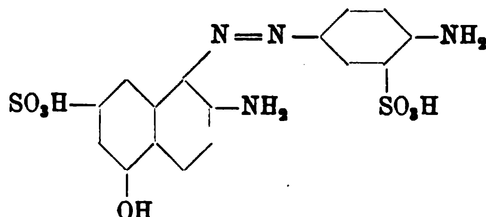
Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen durch Kombination des 2-Diazo-4.6-diacetyldiamino-1-phenols mit den Sulfosäuren der Naphthole, Dioxynaphthaline, Aminonaphthole und Naphthylendiamine von Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 191 862). 22 k 2-Amino-4.6-diacetyldiamino-1-phenol werden unter Zusatz von 30 k Salzsäure und 7 k Nitrit in der üblichen Weise diazotiert und die

Angewandtes Triazinderivat aus	kombiniert mit der Diazoverbindung von:	Lösung in		Färbung auf Baumwolle	
		Wasser	konz. Schwefelsäure	direkt	entwickelt mit β-Naphthol
m-Nitranilin-azo-2.5.7-Aminonaphtholsulfosäure und Benzaldehyd	Anilin	orangerot	gelbrot	orange	rötlich orange
	β-Naphthylamin	ponceau	rotviolett	blaurot	rot
	2.Naphthylamin-8-sulfosäure	ponceau	bordeaux	rot	rot
Anilin-azo-2.5.7-aminonaphtholsulfosäure und m-Aminobenzaldehyd	Anilin	orangerot	gelbrot	orangerot	orange
	β-Naphthylamin	blaurot	blauviolett	blaurot	rot
	2.Naphthylamin-8-sulfosäure	blaurot	kirschrot	blaurot	scharlach
m-Nitranilin-azo-2.5.7-aminonaphtholsulfosäure und m-Aminobenzaldehyd	Anilin	ponceau	scharlach	rot	orangerot
	β-Naphthylamin	scharlach	blauviolett	blaurot	scharlach
	2.Naphthylamin-8-sulfosäure	scharlach	bordeaux	rot	scharlach

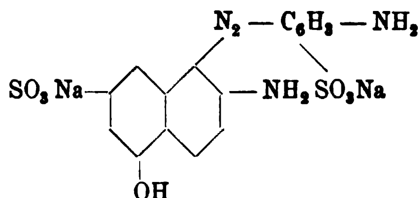
Diazolösung mit einer Lösung von 24 k 1.8.4-Aminonaphtholsulfosäure in 40 k Soda zusammengebracht. Nach zwölfstündigem Stehen wird mit Essigsäure schwach sauer gestellt und durch Kochsalz der Farbstoff als rötlichbrauner Niederschlag gefällt. Er bildet getrocknet ein bronzierendes blauschwarzes Pulver und färbt Wolle in violetten Tönen, die durch Chromieren in grünliches Blau von großer Echtheit übergehen. — In die wie oben hergestellte Diazolösung wird in möglichst konzentrierter Lösung 45 k essigsaures Natron und 32 k 1.8-dioxynaphthalin-3.6-disulfosaures Natron eingerührt. Die Kombination geht bei ungefähr 36 Stunden vor sich. Wenn keine Diazoverbindung mehr nachzuweisen ist, wird der Farbstoff mit Kochsalz gefällt. Er färbt Wolle mit violetter Farbe, die beim Chromieren in ein sehr reines Blau übergeht. In analoger Weise werden die folgenden Kombinationen erhalten:

Farbstoff aus 2-Amino-4.6-diacetyldiamino-1-phenol und	Färbt Wolle	Nachchromiert
γ-Aminonaphtholsulfosäure	braunrot	grünlichschwarz
2.5.7-Aminonaphtholsulfosäure	rot	bläulichschwarz
1.8.3.6-Aminonaphtholdisulfosäure	violett	grünlichblau
1.4-Naphtholsulfosäure	bläulichrot	rötlichblau
2.6-Naphtholsulfosäure	rot	rötlichblau
1.8.4-Dioxynaphthalinsulfosäure	violettblau	blau

Verfahren zur Darstellung schwarzer Baumwollfarbstoffe der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron (D. R. P. Nr. 180 147) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die durch Kombination von 1 Mol. der tetrazotierten p-Diamine mit 1 Mol. 2:8:6-Aminonaphtholsulfosäure oder 2:8:6:3-Aminonaphtholdisulfosäure erhältlichen Zwischenprodukte weiter diazotiert und die erhaltenen Tetrazoverbindungen mit 1 Mol. des Aminoazofarbstoffes der Konstitution



zu neuen Zwischenprodukten und diese wieder mit den m-Diaminen der Benzolreihe vereinigt. — 7,5 Teile Monoacetyl-p-phenylendiamin werden diazotiert und in alkalischer Lösung mit 11,95 Teilen 2:8:6-Aminonaphtholsulfosäure kombiniert, die Acetylgruppe durch Kochen mit Natronlauge in bekannter Weise verseift und der Monoazofarbstoff nach Ansäuern mit Salzsäure mit 7 Teilen Natriumnitrit in die Tetrazoverbindungen übergeführt. Diese wird nun in alkalischer Lösung mit 24,1 Teilen des Monoazofarbstoffes



kombiniert. Nach Bildung des neuen Zwischenproduktes werden 5,4 Teile m-Phenylendiamin zugegeben und der Farbstoff nach 12 Stunden bis 70° erwärmt, ausgesalzen und fertig gemacht. Er färbt Baumwolle tiefschwarz. — 12,2 Teile Dianisidinbase werden mit 28,5 Teilen Salzsäure 20° und 7 Teilen Nitrit tetrazotiert und mit 17,05 Teilen 2:8-Aminonaphthol-3:6-disulfosäure in sodaalkalischer Lösung kombiniert. Das entstandene Zwischenprodukt wird nach Ansäuern und Weiterdiazotieren mit 3,5 Teilen Natriumnitrit in die sodaalkalische Lösung des Monoazofarbstoffes einfließen gelassen, welcher durch Kombination der Diazoverbindung aus 11,5 Teilen Monoacetyl-p-phenylendiaminsulfosäure mit 11,95 Teilen 2:5:7-Aminonaphtholsulfosäure in saurer Lösung erhalten wurde. Das gebildete neue Zwischenprodukt wird mit 6,5 Teilen m-Toluylendiamin vereinigt und der so erhaltene Farbstoff durch Kochen mit Natronlauge verseift. Er färbt Baumwolle schwarz. — 10,6 Teile Tolidin werden mit 28,5 Teilen Salzsäure 20° Bé.

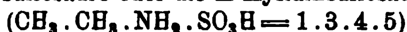
und 6,9 Teilen Natriumnitrit tetrazotiert und mit 11,95 Teilen 2:8:6-Aminonaphtholsulfosäure in sodaalkalischer Lösung kombiniert. Das Zwischenprodukt wird mit Salzsäure angesäuert und mit 3,5 Teilen Natriumnitrit weiter diazotiert. Die so erhaltene Tetrazoverbindung läßt man einfließen in die sodaalkalische Lösung des aus 10,9 Teilen p-Nitranilin-o-sulfosäure und 11,95 Teilen 2:5:7-Aminonaphtholsulfosäure in saurer Lösung erhaltenen Monoazofarbstoffes. Nach Bildung des Zwischenproduktes fügt man eine Lösung von 5,4 Teilen m-Phenylendiamin hinzu. Zur Reduktion der Nitrogruppe wird auf 50° erwärmt, eine Lösung von 36 Teilen Schwefelnatrium zugegeben und etwa 2 Stunden bei der angegebenen Temperatur gehalten. Dann wird der Farbstoff ausgesalzen und getrocknet. Er färbt Baumwolle tiefschwarz. Der analoge, aus 12,2 Teilen Dianisidinbase erhaltene Farbstoff liefert auf Baumwolle ein tiefes blaustichiges Schwarz. — Alle nach dem vorliegenden Verfahren dargestellten Farbstoffe besitzen neben gutem, teilweise vorzüglichem Egalisierungsvermögen eine ausgezeichnete Waschechtheit.

Verfahren zur Darstellung von nachchromierbaren o-Oxymonoazofarbstoffen der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron (D. R. P. Nr. 191445) besteht darin, daß man die Diazoverbindungen aus o-Aminophenol und dessen nicht sulfurierten Derivaten, mit Ausnahme der diazotierten Pikraminsäure, mit 2:8-Dioxynaphthalin-6-sulfosäure bei Gegenwart von Kalkhydrat kombiniert. 35,8 Teile p-Chlor-o-aminophenol werden in 300 Teilen Wasser und 85 Teilen Salzsäure 20° Bé. gelöst und nach Eiszusatz mit 17,3 Teilen Natriumnitrit diazotiert. Die Diazoverbindung läßt man in eine mit Eis gekühlte Lösung von 60 Teilen 2:8-Dioxynaphthalin-6-sulfosäure in 600 Teilen Wasser, welcher 75 Teile Ätzkalk gut gelöscht zugegeben werden, einfließen und rührt bis zur Vollendung der Farbstoffbildung. Dann wird bis 70° erwärmt, mit Salzsäure bis zur kongosauren Reaktion versetzt und der ausgeschiedene Farbstoff koliert und getrocknet und mit der zur Bildung des Natronsalzes nötigen Menge Soda gemischt. Der Kalk kann aus der Kombinationsflüssigkeit auch durch Soda als Carbonat gefällt werden. Aus der filtrierten Lösung wird dann der Farbstoff in gewöhnlicher Weise isoliert. Er bildet ein braunschwarzes Pulver und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit schwärzlichblauer, in Wasser mit rötlichvioletter Farbe. Diese Lösung wird durch Natronlauge etwas blauer, durch Sodaüberschuß blau gefärbt. — Die Menge des Kalkhydrates kann innerhalb ziemlich weiter Grenzen verändert werden. In analoger Weise werden die Farbstoffe mit den Diazoverbindungen aus o-Aminophenol, dessen Homologen und nicht sulfurierten Substitutionsprodukten dargestellt. Die färberischen Eigenschaften einer größeren Anzahl der neuen Farbstoffe sind in folgender Tabelle (S. 188) angeführt.

Verfahren zur Herstellung von gelben Monoazofarbstoffen der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron (D. R. P. Nr. 193141) besteht darin, daß man die Diazoverbindungen aus den Homologen der o-Anilinsulfosäure mit 1-p-Sulfophenyl-5-pyra-

Farbstoff aus 2 : 8-Dioxynaphthalin-6-sulfosäure kombiniert mit der Diazoverbindung aus	färbt Wolle	
	in saurem Bade	nachchromiert
o-Aminophenol	bordeaux	violettschwarz
p-Chlor-o-aminophenol	bordeaux	violettschwarz
Dichlor-o-aminophenol		
$OH:NH_2:Cl:Cl = 1.2.4.6$ . .	bordeaux	blauschwarz
Nitroaminophenol		
$OH:NH_2:NO_2 = 1.2.4$	bordeaux	tiefschwarz
$= 1.2.5$	bordeaux	grünlichschwarz
Chloraminokresol		
$OH:NH_2:CH_3:Cl = 1.2.4.6$ . .	bordeaux	violettschwarz
Nitroaminokresol		
$OH:NH_2:CH_3:NO_2 = 1.2\ 4.6$.	bläulichbordeaux	blauschwarz
Nitrochloraminophenol		
$OH:NH_2:Cl:NO_2 = 1.2.4.6$ . .	schwarzviolett	blauschwarz
$= 1.2.6.4$ . .	schwarzviolettbraun	grünschwarz
o-Amino-p-kresotinsäure		
$OH:NH_2:CH_3:COOH = 1.2.4.6$	bläulichbordeaux	violettschwarz
Nitroamino-p-oxybenzoesäure		
$OH:NH_2:COOH:NO_2 = 1.2.4.6$	schwarzviolett	schwarz

zolon-3-carbonsäure oder 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure kombiniert, unter Ausschluß des Farbstoffes aus m-Xylidinsulfosäure und Sulfophenylpyrazoloncarbonsäure. — 37,4 Teile p-Toluidin-m-sulfosäure und 11,3 Teile calcinierte Soda werden in 150 Teilen Wasser gelöst, mit Eis auf 15° abgekühlt und mit 13,8 Teilen Natriumnitrit und 57 Teilen Salzsäure 20° Bé. diazotiert. Die Diazoverbindung läßt man einfließen in eine Lösung von 56,8 Teilen 1-p-Sulfophenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure in etwa 500 Teilen Wasser und der nötigen Menge Soda. Ist keine Diazoverbindung mehr nachzuweisen, so wird auf 70° erwärmt und der Farbstoff nach Ansäuern durch Kochsalz gefällt und in gewöhnlicher Weise fertig gemacht. Er färbt Wolle in saurem Bade citronengelb. In gleicher Weise werden die Kombinationen mit anderen Diazoverbindungen und mit 1 Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure ausgeführt. Wird die p-Toluidin-m-sulfosäure oder die m-Xylidinsulfosäure



$$(CH_3.CH_3.NH_2.SO_3H = 1.3.4.5)$$

mit Phenylpyrazoloncarbonsäure kombiniert, so werden Farbstoffe erhalten, welche Wolle rein gelb färben.

Zur Darstellung von gelben Monoazofarbstoffen kuppelt die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron (D. R. P. Nr. 193 142) die Diazoverbindungen aus den Chlorsubstitutionsprodukten der o-Anilinsulfosäure und deren Homologen mit 1-p-Sulfophenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure oder 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure. 48,4 Teile 3:4-Dichloranilinsulfosäure ($Cl.Cl.NH_2.SO_3H = 1.2.4.5$) und 11,3 Teile calc. Soda werden in 150 Teilen Wasser gelöst, mit Eis auf 15° abgekühlt und mit 13,8 Teilen Natriumnitrit und 57 Teilen

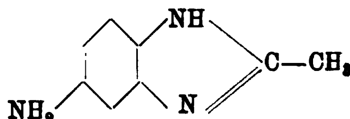
Salzsäure 20° Bé. diazotiert. Die Diazoverbindung läßt man einfließen, in eine mit Eis gekühlte Lösung von 56,8 Teilen 1-p-Sulfophenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure in etwa 500 Teile Wasser und der nötigen Menge Soda. Ist keine Diazoverbindung mehr nachzuweisen, so wird auf 70° erwärmt und der Farbstoff nach Ansäuern durch Kochsalz gefällt und in gewöhnlicher Weise fertig gemacht. In gleicher Weise werden die Kombinationen mit anderen Diazoverbindungen und mit der 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure ausgeführt. Die färberischen Eigenschaften einiger Farbstoffe des Verfahrens sind aus folgender Tabelle zu ersehen.

Diazoverbindung aus	Kombiniert mit	Färbt Wolle im sauren Bade
p-Chloranilin-o-sulfosäure	Sulfophenylpyrazoloncarbonsäure	citronengelb
p-Chloranilin-o-sulfosäure	Phenylpyrazoloncarbonsäure	gelb
Chloranilinsulfosäure $Cl . NH_2 . SO_3H$ 1 . 3 . 4	Sulfophenylpyrazoloncarbonsäure	gelb
Chloranilinsulfosäure $Cl . NH_2 . SO_3H$ 1 . 3 . 4	Phenylpyrazoloncarbonsäure	gelb
Dichloranilinsulfosäure $Cl . Cl . NH_2 . SO_3H$ 1 . 2 . 4 . 5	Sulfophenylpyrazoloncarbonsäure	gelb
Dichloranilinsulfosäure $Cl . Cl . NH_2 . SO_3H$ 1 . 2 . 4 . 5	Phenylpyrazoloncarbonsäure	rötlichgelb
Chlortoluidinsulfosäure $CH_3 . Cl . NH_2 . SO_3H$ 1 . 3 . 6 . 5	Sulfophenylpyrazoloncarbonsäure	gelb
Chlortoluidinsulfosäure $CH_3 . Cl . NH_2 . SO_3H$ 1 . 6 . 3 . 4	Sulfophenylpyrazoloncarbonsäure	gelb

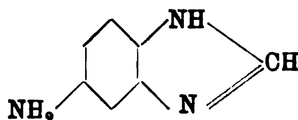
Darstellung von Oxyazofarbstoffen der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 180481). Im Patent 174557 (J. 1906, 197) wurden o-Oxymonoazofarbstoffe beschrieben, die durch Vereinigung von diazotierten o-Aminophenolsulfosäuren und deren Derivaten mit 1.5-Aminonaphthol in alkalischer Lösung erhalten werden. Diese Farbstoffe zeichnen sich besonders durch hohe Pottingechtheit aus. Es wurde nun weiter gefunden, daß diejenigen o-Oxymonoazofarbstoffe, die sich von denselben Komponenten, also einerseits von o-Aminophenolsulfosäuren und deren Derivaten und andererseits vom 1.5-Aminonaphthol ableiten, bei denen aber die Kuppelung in saurer Lösung vorgenommen worden ist, analoge Echtheitseigen-

schaften besitzen. — Es werden 19 k o-Aminophenolsulfosäure in üblicher Weise diazotiert und zu einer wässerigen Lösung von 20 k 1.5-Aminonaphtholchlorhydrat unter Rühren zugegeben. Die vorhandene freie Mineralsäure wird durch Zugabe von essigsaurem Natron so weit abgestumpft, daß Kongopapier nicht mehr gebläut wird. Nach längerem Rühren ist die Farbstoffbildung nahezu beendet und wird durch gelindes Erwärmen vollständig zu Ende geführt. Es wird mit Sodalösung schwach alkalisch gemacht, der Farbstoff ausgesalzen, gepreßt und getrocknet. Er färbt Wolle in saurem Bade rotviolett an, beim Nachchromieren wird ein sattes Schwarz erhalten. In ganz analoger Weise geschieht die Darstellung der anderen Farbstoffe aus Derivaten der o-Aminophenolsulfosäure und 1.5-Aminonaphthol.

Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D.R.P. Nr. 181783) besteht darin, daß man die Diazoverbindungen von Aminobenzimidazolen oder von deren im heterocyclischen Ring am Kohlenstoff durch Alkyl substituierten Derivaten mit Phenylmethylpyrazolon kuppelt. 17,4 Teile Phenylmethylpyrazolon werden in fein verteilter Form mit kaltem Wasser angeschlämmt, mit 42 Teilen kristallisiertem essigsaurem Natron versetzt und hierzu allmählich unter Umrühren eine Diazolösung zugegeben, welche durch Diazotieren von 14,7 Teilen Aminomethylbenzimidazol (Ber. 5, 923) der Formel:



mit Hilfe von 49 Teilen 30proz. Salzsäure und 7 Teilen Natriumnitrit unter Zusatz von 150 Teilen Wasser hergestellt worden war. Nachdem die Kuppelung vollendet ist, wird auf etwa 50° erwärmt und nach dem Erkalten die ausgeschiedene Base abfiltriert und ausgewaschen. Das so erhaltene Produkt wird in heißer verdünnter Salzsäure gelöst und der Farbstoff heiß ausgesalzen. Derselbe bildet nach dem Trocknen ein gelbes kristallinisches Pulver, welches sich leicht in Wasser löst. Er färbt Leder, Papier, Stroh oder Jute in lichtechten klaren gelben Tönen an. — Ersetzt man das Benzimidazol durch 13,3 Teile des Aminobenzimidazols der Formel:



und verfährt sonst wie vorhin angegeben, so erhält man einen ganz ähnlichen gelben Farbstoff. — Das in der Literatur noch nicht beschriebene Aminobenzimidazol der obigen Formel ist dadurch erhältlich, daß man das bekannte Triaminobenzol (1:3:4) mit einem Überschuß von 90proz.

Ameisensäure längere Zeit kocht und die gebildete Formylverbindung des Aminobenzimidazols durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure verseift. — An Stelle der in den obigen Beispielen angegebenen Aminobenzimidazole können auch andere Aminobenzimidazole der obigen Formel, z. B. das in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft, Bd. 10, S. 1692 beschriebene Aminomethylbenzimidazol verwendet werden.

Zur Darstellung von Oxymonoazofarbstoffen vereinigen die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 186 655) die Diazoverbindung des 5-Nitro-4-chlor-2-aminophenols mit den Sulfosäuren der Naphthole, Dioxynaphthaline, Aminonaphthole und deren Substitutionsprodukten. 18,9 Teile 5-Nitro-4-chlor-2-aminophenol werden in bekannter Weise mit 7 Teilen Natriumnitrit diazotiert, wobei sich die Diazoverbindung zum größten Teil in gelbroten Kriställchen ausscheidet. Man kuppelt in bis zum Schluß der Reaktion stark sodaalkalisch gehaltener Lösung mit 24,6 Teilen 1-Naphthol-4-sulfosaurem Natrium. Nach mehrstündigem Stehen wird der bereits zum größten Teil ausgefallene Farbstoff vollständig ausgesalzen und in üblicher Weise isoliert. Er färbt Wolle aus saurem Bade in roten Tönen an, die beim Nachchromieren in ein dunkles Marineblau übergehen. — Man trägt die nach Beispiel 1 dargestellte Diazoverbindung aus 18,9 Teilen 5-Nitro-4-chlor-2-aminophenol in eine sodaalkalische Lösung von 32 Teilen 2-Phenylamino-5-naphthol-7-sulfosäure ein. Die Farbstoffbildung ist nach kurzer Zeit beendigt, wobei sich der Farbstoff vollständig ausscheidet. Er färbt aus saurem Bade Wolle bordeaux an. Beim Nachchromieren erhält man ein sehr klares und echtes Indigoblau. In derselben Weise verfährt man bei Darstellung der Farbstoffe aus anderen Naphthol-, Dioxynaphthalin- und Aminonaphtholsulfosäuren. In der folgenden Tabelle sind die Nuancen einer Anzahl der neuen Farbstoffe aufgeführt.

Farbstoff aus der Diazoverbindung des 5-Nitro-4-chlor-2-aminophenols +	Nachchromierte Färbung auf Wolle
1-Naphthol-4-sulfosäure	rotstichig blau
1-Naphthol-5-sulfosäure	grünstichig blau
1-Naphthol-3.6-disulfosäure	schwarzblau
2-Naphthol-6-sulfosäure	rotstichig blau
2-Naphthol-7-sulfosäure	schwarz
2-Naphthol-3.6-disulfosäure	rotstichig blau
1.8-Aminonaphthol-4-sulfosäure	grün
1.8-Aminonaphthol-3.6-disulfosäure	grün
2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure	blau
2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure	rotstichig blau
1.8-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure	grünstichig blau
1.6-Dioxynaphthalin-3-sulfosäure	schwarzblau
1.8-Dioxynaphthalin 3.6-disulfosäure	grünstichig blau
2-Phenylamino-5 naphthol-7-sulfosäure	blau

Darstellung von Monoazofarbstoffen. Die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 186 988) haben das Verfahren des Pat. 172 168 (J. 1906, 195) dahin geändert, daß man die Diazoverbindungen von Acidylderivaten des Mononitro-p-phenylendiamins der Konstitution ($NH_2 : NO_2 : NH . Acidyl = 1 : 2 : 4$) anstatt mit Aminonaphtholdisulfosäuren hier mit Naphthylendiamindisulfosäuren oder deren Substitutionsprodukten kuppelt und die so erhaltenen Produkte mit verseifenden Agenzien behandelt. 19,5 Teile Mononitroacet-p-phenylendiamin ($NH_2 : NO_2 : NH . CO . CH_3 = 1 : 2 : 4$) werden in der bekannten Weise diazotiert und die so erhaltene Diazoverbindung in eine wässerige Lösung von 36,2 Teilen 1.8-naphthylendiamin-3.6-disulfosaurem Natrium eingegossen, Natriumacetat zugefügt und die Kuppelung durch Erwärmen zu Ende geführt. Die Reaktionsmasse wird nunmehr mit 70 Teilen Schwefelsäure (60° Bé.) versetzt, 1 Stunde gekocht und der ausgefallene Farbstoff abfiltriert. Er färbt Wolle in saurem Bade blauschwarz an. Das Verfahren verläuft in analoger Weise bei Verwendung von anderen Naphthylendiamindisulfosäuren, wie z. B. der 1.5-Diaminonaphthalin-3.7-disulfosäure, von Substitutionsprodukten der Naphthylendiamindisulfosäuren oder von anderen Acidylderivaten des Mononitro-p-phenylendiamins.

Verfahren zur Darstellung gelber basischer Monoazofarbstoffe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 187 149) besteht darin, daß man diazotierte Aminobenzyldialkylamine mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon kuppelt. 15 k p-Aminobenzyldimethylamin werden in 27 k Salzsäure (20° Bé.) und 5 hl Wasser gelöst. Die so erhaltene Lösung wird hierauf in der üblichen Weise unter Eiskühlung mit 7 k Nitrit diazotiert und die erhaltene Diazolösung zu einer Auflösung von 18 k 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon in der nötigen Menge verdünnter Salzsäure zufließen gelassen. Durch Hinzufügen von Natriumacetat wird die Kuppelung vollendet und der Farbstoff hierauf in üblicher Weise durch Zusatz von Kochsalz ausgefällt und isoliert. Derselbe färbt tannierte Baumwolle und Leder in klaren grünstichiggelben Tönen an. — An Stelle des p-Aminobenzyldimethylamins können andere Aminobenzyldialkylamine, insbesondere auch die technischen Gemische der o- und p-Verbindungen Verwendung finden.

Verfahren zur Darstellung eines roten Baumwollfarbstoffes derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 190 694) besteht darin, daß man tetrazotiertes Benzidin in beliebiger Reihenfolge mit 1 Mol. 2.3.6-Naphthylamindisulfosäure und (in saurer Lösung) mit 1 Mol. 2.8.6-Aminonaphtholsulfosäure γ kuppelt. 18,4 k Benzidin werden in gewohnter Weise mit Salzsäure und Nitrit tetrazotiert. Mit 31 k Naphthylamindisulfosäure 2.3.6 wird unter Zusatz von essigsaurem Natron in bekannter Weise das Zwischenprodukt gebildet und dieses mit 24 k Aminonaphtholdisulfosäure γ neutral gelöst versetzt. Zur Beendigung der Kuppelung wird, falls mineralsaure Reaktion auftreten

sollte, diese mit Natriumacetat aufgehoben und die Partie auf 30° angewärmt, bis keine Diazoverbindung mehr nachzuweisen ist. Man streut endlich feste Soda bis zu alkalischer Reaktion ein, salzt den Farbstoff völlig aus und trocknet ihn. — Man kann die Kuppelung auch in umgekehrter Reihenfolge vornehmen.

Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen aus den Diazoverbindungen halogensubstituierter o-Aminophenole und 1.8-Chlornaphtholsulfosäuren der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 181 124) besteht darin, daß man anstatt in Gegenwart von Kalk oder seiner Ersatzmittel (Pat. 174 905) die Kombination in neutraler Lösung oder in Gegenwart organischer Säuren ausführt. Es werden z. B. 14,3 k p-Chloraminophenol mit 25 k Salzsäure von 20° Bé. und 6,9 k Nitrit diazotiert und darauf eingetragen in eine Lösung von 38,5 k des Dinatriumsalzes der 1.8-Chlornaphthol-3.6-disulfosäure, welcher zugesetzt sind 30 k Natriumacetat. Unter Rühren erwärmt man auf etwa 30° so lange, bis keine unveränderte Diazoverbindung mehr vorhanden ist. Der Farbstoff ist zum größten Teile abgeschieden. Man vervollständigt die Abscheidung durch Kochsalz und filtriert ab. — 17,8 k o-p-Dichlor-o-aminophenol werden mit 25 k Salzsäure von etwa 20° Bé. und 6,9 k Nitrit diazotiert, darauf Sodalösung zugesetzt bis zur Neutralität und sodann unter Rühren eine Lösung von 38,5 k des Dinatriumsalzes der 1.8-Chlornaphthol-4.6-disulfosäure eingetragen. Man rührt bei etwa 30° so lange, bis keine unveränderte Diazoverbindung mehr vorhanden ist. Die vollständige Abscheidung des Farbstoffes kann durch Zugabe von Salzsäure und Kochsalz bewirkt werden.

Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 184 689) besteht darin, daß man in Anwesenheit von Kalkhydrat an Stelle der in dem Patent 175 827 (J. 1906, 203) bezeichneten Aminophenole solche diazotierte Nitro-o-aminophenole, die zugleich Paranitranilinderivate sind, mit 1.8-Dioxynaphthalin-3.6-disulfosäure umsetzt. — 15,4 k Nitroaminophenol $NH_2.OH.NO_2 = 1.2.4$ werden in 25 k Salzsäure von etwa 20° Bé. gelöst und mit 6,9 k Nitrit diazotiert. Die Diazoverbindung wird eingetragen in eine Lösung von 38 k des Dinatriumsalzes der 1.8-Dioxynaphthalin-3.6-disulfosäure (Chromotropsäure), die mit 25 k Kalk angerührt ist. Nach einigen Stunden filtriert man und scheidet den Farbstoff aus der Lösung durch Kochsalz und Salzsäure ab. Er bildet ein dunkles bronzierendes Pulver, das sich mit roter Farbe in Wasser löst. Er färbt chromierte Wolle in grünstichig blauer Nuance. — 18,6 k Nitrochloraminophenol $NH_2.OH.NO_2.Cl = 1.2.4.5$ werden mit 25 k Salzsäure (20° Bé.) und 6,9 k Nitrit diazotiert und die Diazoverbindung zu einer mit 25 k Kalk verrührten Lösung von 38 k des Dinatriumsalzes der Chromotropsäure zugegeben. Nach mehrstündigem Rühren filtriert man, fällt den gelösten Kalk durch Soda und scheidet dann den Farbstoff durch Zugabe von Salzsäure und Kochsalz

ab. Er bildet ein dunkles glänzendes Pulver, das sich in Wasser mit roter Farbe löst; er färbt auf chromierte Wolle ein grünstichiges Blau. — 16,8 k 5-Nitro-2-amino-p-kresol werden mit 25 k Salzsäure (20° Bé.) und 6,9 k Nitrit diazotiert und die Diazoverbindung zu einer mit 25 k Kalk verrührten Lösung von 38 k des Dinatriumsalzes der Chromotropsäure zugegeben. Nach mehrstündigem Rühren filtriert man, fällt den gelösten Kalk durch Soda und scheidet den Farbstoff durch Ansäuern mit Salzsäure und Zugabe von Kochsalz ab. Er bildet ein dunkles Pulver, dessen wässerige Lösung rot ist. Er färbt ebenfalls chromierte Wolle in sehr echten grünblauen Nuancen. — 19,8 k Nitroaminooxybenzoesäure $NH_2.OH.NO_2.COOH = 1.2.4.5$ werden mit 25 k Salzsäure (20° Bé.) und 6,9 k Nitrit diazotiert und sodann zu einer mit 25 k Kalk versetzten Lösung von 38 k des Dinatriumsalzes der Chromotropsäure gegeben. Nach mehrstündigem Rühren filtriert man und scheidet den Farbstoff aus der Lösung durch Salzsäure und Kochsalz ab. Er bildet ein dunkles bronzierendes Pulver, dessen wässerige Lösung rot ist. Er färbt gechromte Wolle dunkelblau.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 188 819) ersetzt man das Kalkhydrat durch andere Erdalkalihydroxyde oder Zinkoxydhydrat. Zu der Lösung von 38 k des Dinatriumsalzes der Chromotropsäure gibt man 25 k Zinkoxydhydrat und die aus 15,4 k Nitroaminophenol $NH_2.OH.NO_2 = 1:2:4$ mit 25 k Salzsäure (20° Bé.) und 6,9 k Nitrit dargestellte Diazoverbindung. Man erwärmt unter Umrühren auf 30 bis 35°. Im Verlauf einiger Stunden ist dann die Farbstoffbildung beendet. Durch Ansäuern mit Salzsäure und Zugabe von Kochsalz scheidet man den Farbstoff ab. — 18,6 k Nitrochloraminophenol $NH_2.OH.NO_2.Cl = 1:2:4:5$ werden wie üblich in die Diazoverbindung übergeführt und diese in die Lösung von 38 k des Dinatriumsalzes der Chromotropsäure eingetragen, zu welcher Magnesiumoxydhydrat hinzugegeben ist, frisch hergestellt durch Fällen von 40 k Bittersalz mit äquivalenter Menge Natronlauge. Man erwärmt allmählich auf 30°. Die Farbstoffbildung vollzieht sich im Laufe mehrerer Stunden; dann wird filtriert, angesäuert und Kochsalz zugegeben, um den Farbstoff abzuscheiden. — Die aus 16,8 k 5-Nitro-2-amino-p-kresol wie üblich erhaltene Diazoverbindung wird in die mit 50 k Barythydrat versetzte Lösung von 38 k des Dinatriumsalzes der Chromotropsäure eingetragen. Nach mehrstündigem Rühren filtriert man und scheidet den bekannten Farbstoff aus der Lösung durch Ansäuern mit Salzsäure und Zugabe von Kochsalz ab. — 19,8 k Nitroaminooxybenzoesäure $NH_2.OH.NO_2.COOH = 1:2:4:5$ werden nach üblicher Methode in die Diazoverbindung übergeführt und diese in eine mit 50 k Barythydrat versehene Lösung von 38 k des Dinatriumsalzes der Chromotropsäure eingetragen. Nach mehrstündigem Rühren filtriert man und scheidet den Farbstoff aus der Lösung durch Salzsäure und Kochsalz ab.

Verfahren zur Darstellung von o-Oxyazofarbstoffen der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 193 724) besteht darin, daß man die Diazoverbindungen

von o-Aminooxysulfo- und Carbonsäuren und Derivaten derselben mit 3-Oxy(1)thionaphthen oder 3-Oxy(1)thionaphthen-2-carbonsäure oder deren Halogen-, Alkyloxy- und Alkylthioderivaten umsetzt. Es werden z. B. 20,9 k 2-Aminophenol-4-sulfosäure mit 7 k Nitrit und 20 k Salzsäure von etwa 20° Bé. diazotiert und die Diazolösung unter Rühren eingetragen in eine kalte Lösung von 19,6 k 3-Oxy(1)thionaphthen-2-carbonsäure oder 15 k 3-Oxy(1)thionaphthen in 20 k Natronlauge von 40° Bé. und 10 k Soda. Nach einiger Zeit wird filtriert, warm mit Kochsalz versetzt und der Farbstoff durch Ansäuern mit Mineralsäure ausgefällt. Er bildet in trockener Form ein gelbrotes Pulver, welches in kaltem Wasser schwer, in heißem bedeutend leichter löslich ist. Er färbt Wolle aus saurem Bade orange; die Färbung geht beim Nachbehandeln mit Kupfer in ein sehr schönes echtes Rotviolett über. In entsprechender Weise erhält man aus anderen Orthoaminooxysäuren ähnliche Farbstoffe, von denen einige in nachstehender Tabelle aufgeführt sind:

Farbstoff aus:	Saure Färbung	Nachgekupfert
3-Oxy(1)thionaphthen oder 3-Oxy(1)thionaphthen-2-carbonsäure und		
6-Nitro-2-aminophenol-4-sulfosäure . .	bordeauxrot	dunkelviolett
5-Nitro-2-aminophenol-4-sulfosäure . .	orange	dunkelviolett
1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure . . .	korinth	violett
2-Aminophenol-4-sulfosäure	orange	rotviolett
2-Aminophenol-4-carbonsäure	orange	dunkelviolett
6-Chlor-3-oxy(1)thionaphthen-2-carbonsäure und 2-Aminophenol-4-sulfosäure	orange	rotviolett
6-Methylthio-3-oxy(1)thionaphthen-2-carbonsäure und 2-Aminophenol-4-sulfosäure	orange	rotviolett
6-Methoxyl-3-oxy(1)thionaphthen-2-carbonsäure und 6-Nitro-2-aminophenol-4-sulfosäure . .	rot	violett

Die in vorstehender Tabelle genannte 6-Chlor-3-oxy(1)thionaphthen-2-carbonsäure erhält man z. B. durch Alkalischmelze aus der 4-Chlorphenyl-2-thioglykol-1-carbonsäure. Sie scheidet sich aus der Lösung der Schmelze beim Ansäuern ab, zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Chlor-oxythionaphthen und zeigt keinen charakteristischen Schmelzpunkt. Die 4-Chlorphenyl-2-thioglykol-1-carbonsäure ihrerseits ist erhältlich aus der 4-Chloranthranilsäure, indem man diese diazotiert und mit Kaliumxanthogenat umsetzt und dann Chloressigsäure in alkalischer Lösung einwirken läßt; sie kristallisiert aus heißem Wasser in gelblichen Kriställchen, die bei 190 bis 195° unter Sintern schmelzen. — Durch Oxydation und folgende Reduktion des 2-Nitro-4-acettoluids gewinnt man 4-Acetamino-2-aminobenzoesäure. Diese gibt diazotiert

mit Xanthogenat und dann mit Chloressigsäure umgesetzt die 4-Acetaminophenyl-2-thioglykol-1-carbonsäure. Durch Verseifung, Diazotieren, Umsetzung mit Xanthogenat und folgendes Kochen mit methylschwefelsaurem Natrium in alkalischer Lösung entsteht die 4-Methylthiophenyl-2-thioglykol-1-carbonsäure, welche durch Säuren aus der alkalischen Lösung gefällt wird. Sie kristallisiert aus Wasser in gelblichen Nadeln, die bei etwa 220° schmelzen. Verschmilzt man diese mit Ätzkali bei 180 bis 220°, so entsteht die 6-Methylthio-3-oxy-(1)thionaphthen-2-carbonsäure. Sie ist in Wasser wenig löslich, zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Bildung von 6-Methylthio-3-oxy-(1)thionaphthen. Beide Verbindungen geben mit Nitrit und Salzsäure ein in Nadeln kristallisierendes gelbes Nitrosoderivat. — Durch Acetylieren der Aminophenolcarbonsäure ($OH:NH_2:COOH = 1:3:4$), folgende Behandlung mit Methylsulfat in alkalischer Lösung, dann folgende Abspaltung der Acetylgruppe gewinnt man die Methoxyanthranilsäure, die durch Diazotieren, Umsetzung mit Kaliumxanthogenat und dann mit Chloressigsäure in alkalischer Lösung in 4-Methoxyphenyl-2-thioglykol-1-carbonsäure übergeführt wird; diese ist in Wasser wenig löslich, kristallisiert in Blättchen und schmilzt bei 224 bis 225° unter Zersetzung. Aus ihr entsteht durch Alkalischmelze die 6-Methoxyl-3-oxy(1)thionaphthen-2-carbonsäure, welche in Wasser wenig löslich ist. Sie wird aus alkalischer Lösung als Pulver gefällt. Beim Kochen mit Wasser zersetzt sie sich unter Bildung von 6-Methoxyl-3-oxy(1)thionaphthen; sie zeigt keinen charakteristischen Schmelzpunkt.

Verfahren zur Herstellung von Monoazofarbstoffen der o.o-Diaminophenol-p-sulfosäure von Kalle & Cp., A.-G. (D. R. P. Nr. 182 853) besteht darin, daß man die o-Nitro-o-acetylaminophenol-p-sulfosäure nach erfolgter Reduktion diazotiert, hierauf durch Erwärmen auf mittlere Temperatur verseift und mit einem Chromogen kombiniert. — 60 k o-Nitro-o-acetylaminophenolsulfosäure (saures Natronsalz) werden nach und nach in ein nahezu kochendes Gemisch von 150 k Eisen, 5 hl Wasser und 10 k Essigsäure 50 Proz. eingetragen. Sobald die Reduktion beendigt ist, wird mit Soda alkalisch gemacht und vom Eisenschlamm filtriert. Aus dem Filtrat fällt man, nach dem Abkühlen, die gebildete Acetyldiaminophenolsulfosäure mit der hinreichenden Menge Salzsäure aus und isoliert sie in üblicher Weise. — 24,6 k der in obiger Weise erhaltenen Acetyldiaminophenolsulfosäure werden mittels 5,5 k Soda in 2 hl Wasser gelöst. Man fügt sodann eine konzentrierte Lösung von 7 k Nitrit hinzu und läßt das Gemisch in 60 k mit Eiswasser verdünnter Salzsäure unter Rühren einlaufen. Die so gebildete Diazoverbindung scheidet sich teilweise ab. Man erwärmt nun 5 bis 6 Stunden auf 40 bis 45°. Die Verseifung ist beendigt, wenn ein bestimmter Teil die der Theorie entsprechende Menge Nitrit verbraucht. Man läßt nun abkühlen, macht mit Soda alkalisch, fügt 24,6 k 2.7-Naphtholsulfosäure hinzu und führt die Kombination schließlich unter gelindem Erwärmen zu Ende.

Verfahren zur Darstellung von nachchromierbaren o-Oxymonoazofarbstoffen aus 1.2-Aminonaphtholsulfosäuren von Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 188 645) besteht darin, daß man die 1.2-Aminonaphtholsulfosäuren in möglichst wenig Wasser suspendiert, in Gegenwart von Essigsäure diazotiert und hierauf mit einer konzentrierten Lösung von β-Naphtholnatrium in Gegenwart von Soda bei etwa 40° kombiniert. — 24 k 1.2-Aminonaphthol-6-sulfosäure werden mit 60 *l* Wasser und 35 k Essigsäure von 50 Proz. angerührt und bei etwa 15° durch allmähliches Hinzufügen der berechneten Menge Nitrit in Form konzentrierter wässeriger Lösung diazotiert. Mit fortschreitender Diazotierung geht die Aminonaphtholsulfosäure in Lösung. Diese wird alsdann durch allmähliches Zusetzen von calcinierter Soda schwach alkalisch gemacht und dann mit einer 70° warmen, konzentrierten β-Naphtholnatriumlösung, die 14 k β-Naphthol enthält, versetzt. Unter Rühren wird auf 40° erwärmt und bei dieser Temperatur bis zur Beendigung der Kuppelung gehalten. Nach dem Abkühlen ist der Farbstoff fast völlig abgeschieden, er wird gegebenenfalls nach Versetzen mit Salz filtriert, gepreßt und getrocknet. — Auf Wolle erzeugt er in schwefelsaurem Bade bordeauxrote Nuancen, die durch eine Nachbehandlung mit Bichromat in ein Violettschwarz übergehen. Dieses entspricht in seinen Echtheitseigenschaften den höchsten Anforderungen. — Ersetzt man in dem obigen Beispiele die 1.2-Aminonaphtholmonosulfosäure durch die 1.2-Aminonaphthol-4.6-disulfosäure und verfährt im übrigen wie angegeben, so gewinnt man den entsprechenden Farbstoff, welcher zwei Sulfogruppen enthält. Dieser ist in der Reaktionsflüssigkeit in Lösung enthalten. Um ihn zu isolieren, wird angesäuert und der Farbstoff durch Kochsalz abgeschieden und in der üblichen Weise isoliert. Die mit diesem Produkt auf Wolle durch Nachbehandeln mit Bichromat erzeugte Nuance stellt ein lebhaftes Blauschwarz von hervorragender Echtheit vor. In ähnlicher Weise, wie beschrieben, können auch die Farbstoffe aus den anderen 1.2-Aminonaphtholsulfosäuren dargestellt werden.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 190 693) diazotiert man die 1-Amino-2-naphthol- bez. 2-Amino-1-naphtholsulfosäuren in stark konzentrierter Lösung in Gegenwart von Essigsäure und kuppelt hierauf mit sehr konzentrierten Lösungen von β-Naphthol, den Naphtholsulfosäuren, 1.5-, 1.6-Dioxynaphthalin, den Dioxynaphthalinsulfosäuren bez. Disulfosäuren in Gegenwart überschüssigen Alkalis unter Ausschluß der in dem Hauptpatent bereits genannten β-Naphtholkombination. — Zu der nach dem Beispiel des Hauptpatentes erhaltenen Diazoverbindung der 1.2-Aminonaphthol-6-sulfosäure läßt man, nachdem sie durch Soda alkalisch gemacht worden ist, eine sehr konzentrierte 50° warme Lösung von 26 k 1.5-naphtholsulfosaurem Natron zulaufen. Unter Rühren wird das Reaktionsgemisch dann auf 40° erwärmt und bei dieser Temperatur bis zur Beendigung der Farbstoffbildung gehalten. Hierauf wird angesäuert und der Farbstoff ausgesalzen. Er färbt Wolle in saurem Bade in bordeauxroter Nuance

an, die durch Nachbehandlung mit Bichromat in ein Violettschwarz übergeht. Ersetzt man in diesem Beispiel die 1.5-Naphtholsulfosäure durch die äquivalenten Mengen 1.8-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure und verfährt im übrigen wie beschrieben, so erzielt man einen Farbstoff, der Wolle direkt in violetter Nuance färbt, die durch eine Nachbehandlung mit Bichromat in ein Blauschwarz übergeht. Der in der gleichen Weise unter Zuhilfenahme von 1.5-Dioxynaphthalin gewonnene Farbstoff färbt Wolle direkt bordeauxrot, bei Nachchromierung erzielt man ein grünstichiges Schwarz. — Ersetzt man die Aminonaphtholmonosulfosäure durch die 1.2-Aminonaphthol-4.6-disulfosäure, so zeigen die entsprechenden Farbstoffe eine größere Löslichkeit und erzeugen im allgemeinen eine blauere Nuance. 12 k 2-Amino-1-naphthol-4-sulfosäure werden mit 30 *l* Wasser angerührt und mit der berechneten Menge Nitrit in Form einer konzentrierten wässerigen Lösung versetzt. Man läßt alsdann bei 15° 20 k Essigsäure zulaufen. Die fertig gebildete Diazoverbindung wird mit Soda schwach alkalisch gemacht und dann mit einer warmen (60°) konzentrierten β-Naphtholnatriumlösung, welche 7 k β-Naphthol enthält, versetzt. Unter Rühren wird die Reaktionsmasse allmählich auf etwa 40° erwärmt und bei dieser Temperatur bis zur Beendigung der Farbstoffbildung gehalten, man läßt nun erkalten und filtriert den völlig abgeschiedenen Farbstoff, preßt ihn und trocknet. Er färbt Wolle in schwefelsaurem Bade bordeauxrot. Die Nuance geht durch Nachbehandlung mit Bichromat in ein Schwarz über. Die so erzielten Färbungen widerstehen einer starken Wäsche und Walke; sie sind sehr gut pottingecht und lichtecht.

Verfahren zur Darstellung für den Wolldruck besonders geeigneter primärer Diazofarbstoffe von Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 193293) besteht darin, daß man die Azofarbstoffe folgender Konstitution:



$$C_6H_4\begin{matrix}(1)NHCOCH_3\\(4)N=N\rightarrow X\leftarrow N=N-Y,\end{matrix}$$

wobei X den Rest der Aminonaphtholdisulfosäure K oder der Aminonaphtholmonosulfosäure S, Y den Rest eines Monoamins bedeutet, zwecks Wiederherstellung der Aminogruppe mit verseifenden Mitteln behandelt. — 66 k des Farbstoffes Acetyl-p-phenylendiamin-K-Säure-Anilin werden in 20 hl Wasser mit verdünnter Natronlauge so lange gekocht, bis zwei aufeinander folgende Proben keine wesentliche Veränderung der Nuance oder der Umschläge mit Säuren zeigen. Ist dieser Punkt erreicht, so wird die Reaktionsmasse neutralisiert, der Farbstoff ausgesalzen und in bekannter Weise isoliert. — Ebenso verfährt man bei der Anwendung der Farbstoffe aus der Aminonaphtholsulfosäure S. Auch hier ist eine Isolierung der zu verseifenden primären Disazofarbstoffe nicht erforderlich. Die Verseifung kann auch durch Kochen mit verdünnten Säuren ausgeführt werden.

Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, welche den Rest einer in Fetten vorkommenden Fettsäure enthalten, von

N. Salzerberger (D. R. P. Nr. 188 909), ist dadurch gekennzeichnet, daß die Diazoverbindungen der Aminofettsäurearylide mit Aminen oder Phenolen gekuppelt werden. — Es werden z. B. 10 g des Anilids der Stearinsäure in 70 bis 80 g konz. Schwefelsäure in gelinder Wärme (50°) gelöst. Zu dieser Lösung werden etwa 7 g verdünnte Salpetersäure, spez. Gew. 1,17, zugegeben, wobei man die Temperatur zwischen 50 und 60° hält. Die Salpetersäure kann so rasch zugegeben werden, als es die Temperatur erlaubt. Man sorgt für gute Kühlung, um möglichst schnell die Säure hinzugeben zu können. Läßt man die Temperatur zu tief sinken, so scheidet sich leicht das Anilid noch unverändert aus, und man läuft Gefahr, daß sich ein Teil der Nitrierung entzieht. Nach Zugeben der Salpetersäure gießt man bei 60 bis 70° unter Rühren viel in kaltes Wasser, filtriert den gelben Nitrokörper ab und wäscht ihn aus. So ist das entstehende p-Nitrostearinsäureanilid schon nach dem einmaligen Umkristallisieren (unter eventuellem Zusatz von Tierkohle) aus Alkohol rein und stellt kleine citronengelbe, verfilzte Nädelchen, die bei 94,5 bis 95,5° schmelzen, dar. Mit Ätzalkalien färben sie sich schon in der Kälte intensiv gelbrot. — Der Nitrokörper (5 g) wird nun in Alkohol (etwa 100 g) gelöst, mit etwa 5 g Eisessig versetzt und bei etwa 60° in kleinen Mengen und unter Rühren Eisenpulver (etwa 5 g) eingetragen. Es ist zu beachten, daß namentlich bei der Verarbeitung größerer Mengen bei zu raschem Zugeben des Eisenpulvers in die saure Lösung die Reaktion mit einem Male sehr stürmisch werden kann. Die heiße Lösung wird vom Eisen abfiltriert, mit Wasser gefällt und der durch die Eisenverbindungen, die im Alkohol gelöst waren, braunrot gefärbte Aminokörper abfiltriert. Aus Alkohol unter Tierkohlezusatz umkristallisiert, stellt er eine farblose Verbindung dar, die bei 117,5 bis 118,5° schmilzt und mit Alkalien in der Kälte keine Färbung gibt. Man kann auch den Alkohol umgehen und irgendein anderes Lösungsmittel oder ein Suspendierungsmittel anwenden, z. B. Eisessig. — Das p-Aminostearinsäureanilid bildet in reinem Zustande einen weißen kristallinischen, aus verfilzten Nädelchen bestehenden Körper, der im Gegensatz zu dem Nitrokörper mit Kalilauge keine Färbung gibt. Er fühlt sich fettig an und schmilzt bei 118 bis 119° zu einer fast farblosen Flüssigkeit, nachdem bei etwa 115 bis 116° eine Zusammensinterung begonnen hatte. Die Analyse stimmt auf die Formel: $NH_2C_6H_4NHCOC_{16}H_{32}CH_3$. Das Aminostearinanilid ist unlöslich in Äther, Petroläther, Wasser, leicht löslich in Alkohol und Chloroform. — Das p-Aminostearinsäureanilid wird in Alkohol o. dgl. gelöst oder suspendiert, mit Salzsäuregas bei niederer Temperatur, z. B. 0°, gesättigt, dann mit gasförmiger, salpetriger Säure oder Nitrit behandelt, bis vollständige Diazotierung eingetreten ist. Alsdann kann das entstandene Diazosalz (wenn viel wässerige Salzsäure genommen wurde, unter Alkoholzusatz) in gelinder Wärme aufgelöst werden. Man kann nun die stark saure Lösung oder Suspension gleich in die alkalische, wässerige Lösung des Naphthol gießen, die so viel Alkali enthält, daß die Lösung auch noch nach Zugabe der stark sauren Diazolösung alkalisch

reagiert. Besser ist es jedoch, die alkoholische Lösung des Diazosalzes in viel kaltes Wasser zu gießen, wobei sich die Diazoverbindung in farbloser, fester Form sofort abscheidet. Das Diazosalz wird in letzterem Falle abfiltriert, u. U. in Alkohol in der Wärme gelöst oder auch in fester Form oder Suspension in die wenig erwärmte alkalische, am besten sehr verdünnte Lösung des Naphthols (etwas mehr als 1 Mol.) eingegossen. Der sich sofort abscheidende zinnoberrote Azofarbstoff wird abfiltriert und gut ausgewaschen und ist nach dem Trocknen verwendbar. Derselbe kann aus Chloroform (er ist löslich in den Lösungsmitteln der Fette) umkristallisiert werden. Er schmilzt bei etwa 150°. — Je nach dem verwendeten Phenol (Naphthol) oder Amin, mit dem das Diazostearinanilid gekuppelt wurde, erhält man verschiedene Nuancen. So z. B.:

mit β-Naphthol	intensivrot,
„ β-Naphthylamin	orangerot,
„ Resorcin	braunrot,
„ Dimethylanilin	grüngelb,
„ 2-Naphthol-3-6-disulfosäure (R-Salz)	himbeerrot,
„ α-Naphthol	carminrot,
„ α-Naphthylamin	dunkelbraun,
„ Phenol	gelb.

Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer bez. nachkupferungsfähiger o-Oxymonoazofarbstoffe der Anilinfarben- & Extrakt-Fabriken vorm. J. R. Geigy (D. R. P. Nr. 181 326) besteht darin, daß man die Mono-, Di- und Trisulfosäuren des 1-Diazo-2-naphthols bez. Naphthalin-1.2-diazooxyds in der nach Pat. 171 024 (J. 1906, 76) erhältlichen Form mit α-Naphthol, den Monosulfosäuren und Carbonsäuren der beiden Naphthole, den Aminonaphtholen und ihren Sulfosäuren mit Ausnahme der 1.8.4-Aminonaphtholsulfosäure in stark alkalischer konzentrierter Lösung kombiniert. — Zu einer Mischung von 10 k β-Oxynaphthoesäure (vom Schmelzpunkt 216°), 10 k 1-Diazo-2-naphthol-4-sulfosäure und 25 l Wasser läßt man unter Rühren und anfänglicher Kühlung von außen langsam 50 k Natronlauge von 40° Bé. zufließen. Zuerst geht alles mit dunkelgrüner Färbung in Lösung. Nachdem alle Natronlauge zugesetzt ist, wird die Lösung nach einiger Zeit dickflüssiger und verwandelt sich unter schwacher Selbsterwärmung und Ausscheidung des Farbstoffes in eine steife, grünlichbraunschwarze Paste. Man verdünnt diese mit Salzwasser, filtriert den Farbstoff ab, preßt und trocknet.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 183 331) kuppelt man an Stelle der Azofarbstoffkomponenten m-Aminophenole und m-Diamine mit 1-Diazo-2-naphtholsulfosäuren oder Sulfosäuren des Naphthalin-1-2-diazooxydes in der nach Pat. 171 024 erhältlichen Form. Es werden z. B. 3 hl einer Lösung, enthaltend 14,5 k salzsaures m-Aminophenol, unter Rühren mit 40 k 25proz. Kalkmilch versetzt, worauf man 30 k Bariumsalz der 1-Diazo-2-naphthol-6-sulfosäure einträgt. Nach beendeter Kuppelung wird mit Wasser verdünnt, aufgekocht und die tiefrote Lösung filtriert. Nach Zusatz von Salzsäure zum Filtrat wird der

als dunkelrotbrauner Niederschlag ausfallende Farbstoff abfiltriert, ausgewaschen, hierauf in Ammoniak gelöst und zur Trockene verdampft. — 12 k m-Toluylendiamin und 36 k saures Natriumsalz der 1-Diazo-2-naphthol-4-6-disulfosäure werden zusammen unter Rühren und Zusatz von 5 k 40proz. Essigsäure in 50 *l* Wasser gelöst. Die Kombination ist bei einer Temperatur von 25° in einigen Stunden beendigt, worauf man die dunkelbraune, schwach metallisch grünglänzende Lösung mit Salzsäure ansäuert und mit Kochsalzlösung versetzt. Der als rotbrauner Niederschlag ausfallende Farbstoff wird abfiltriert, gepreßt und getrocknet. — Von den nach vorstehendem Verfahren erhältlichen Farbstoffen sind eine Anzahl mit ihren Eigenschaften und den Nuancen ihrer direkten nachchromierten und gekupferten Färbungen in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Diazoverbindung aus	Gekuppelt mit	Nuance der Färbung auf Wolle		
		aus essigsaurem Bade	nach-chromiert	nach-gekupfert
1-Amino-2-naphthol-4 sulfosäure	m-Amino-phenol	dunkelbraun	schwarz mit Violettstich	dunkelviolett
desgl.	m-Amino-kresol	dunkelbraun	schwarz mit Violettstich	schwarz-violett
desgl.	m-Phenylen-diamin	braunrot	bräunlich-schwarz	dunkel-braunviolett
desgl.	m-Toluylen-diamin	rotbraun	grünlich-schwarz	dunkel-braunviolett
1-Amino-2-naphthol-6-sulfosäure	m-Amino-phenol	rotbraun	schwarz mit Violettstich	dunkelviolett
desgl.	m-Amino-kresol	braun	violett-schwarz	dunkelviolett
1-Amino-2-naphthol-3-6-disulfosäure	m-Amino-phenol	bräunlich-violett	blaugrau	lebhaft violett
desgl.	m-Amino-kresol	dunkel-braunviolett	dunkel-blaugrau	dunkelviolett
desgl.	m-Phenylen-diamin	braun	rötlichgrau	braunviolett
1-Amino-2-naphthol-4-6-disulfosäure	m-Amino-phenol	braunrot	blaugrau	lebhaft violett
desgl.	m-Phenylen-diamin	ziegelrot	grauschwarz	dunkelviolett
desgl.	m-Toluylen-diamin	rotbraun	grauschwarz	dunkelviolett

Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer bez. nachkupferungsfähiger o-Oxymonoazofarbstoffe derselben Anilinfarben-Fabriken (D. R. P. Nr. 182852) besteht darin, daß man die 2-Diazo-1-naphthol-4-sulfosäure und 2-Diazo-1-naphthol-5-sulfosäure (bez. deren Anhydride) in der nach dem Ver-

fahren des Pat. 171 024 (J. 1906, 76) erhältlichen Form mit Naphtholen deren Monosulfo- und Carbonsäuren, Aminonaphtholen und Sulfosäuren derselben m-Aminophenolen und m-Diaminen kombiniert. In eine Lösung von 15 k β-Naphthol in 12 k Natronlauge (40° Bé.) und 2 hl Wasser werden 27 k Natronsalz der 2-Diazo-1-naphthol-4-sulfosäure unter Rühren eingetragen. Die Kuppelung beginnt sofort und ist bei gewöhnlicher Temperatur nach einigen Stunden beendet. Der sodann auf Zusatz von Kochsalz zu der erwärmten Lösung als blauschwarzer Niederschlag ausfallende Farbstoff wird abfiltriert, gepreßt und getrocknet. — Unter Rühren werden 40 k saures Natriumsalz der Aminonaphtholsulfosäure H (85 Proz.) in 5 hl Wasser erst mit 80 k Kalkmilch (25 Proz. CaO), dann mit 27 k Natriumsalz der 2-Diazo-1-naphthol-4-sulfosäure vermischt. Nach Beendigung der Kuppelung, die etwa 24 Stunden erfordert, wird nach Verdünnen mit Wasser aufgewärmt, um allen Farbstoff in Lösung zu bringen, worauf man die dunkelrote Lösung vom überschüssigen Kalk abfiltriert. Das Filtrat heiß mit Salzsäure und Kochsalz versetzt, scheidet den Farbstoff als grünlich braunen, kristallinischen Niederschlag ab, der abfiltriert, gepreßt und getrocknet wird. — Oder 32 k Bariumsalz der 2-Diazo-1-naphthol-5-sulfosäure werden unter Rühren in eine mit 40 k Kalkmilch (25 Proz. CaO) versetzte Lösung von 16 k salzsaurem m-Aminokresol in 3 hl Wasser eingetragen. Nach beendeter Kuppelung, die rasch verläuft, wird mit Wasser verdünnt und vom Kalk abfiltriert. Der beim Ansäuern des Filtrats mit Salzsäure ausfallende braune Niederschlag wird abfiltriert, gewaschen, in Ammoniak gelöst und zur Trockene eingedampft.

Verfahren zur Darstellung beizenfärbender o-Oxymonoazofarbstoffe der Gesellschaft für chemische Industrie (D. R. P. Nr. 181 714) besteht darin, daß man die Diazoverbindungen der im Hydroxyl acidylierten 1:2-Aminonaphtholsulfosäuren mit Aminen und Phenolen kombiniert und darauf die Acidylgruppe abspaltet. — 23,9 k 1:2-Aminonaphthol-4-sulfosäure werden mit 2 hl Wasser unter Zusatz von 29 k Natronlauge von 30 Proz. in Lösung gebracht und mittels 11 k Essigsäureanhydrid bei Temperaturen unter 0° acetyliert, wobei für gutes Rühren gesorgt werden muß. Nach Verlauf von $^1/_2$ bis 1 Stunde gibt man zu der Flüssigkeit, welche neutral oder spurenweise alkalisch reagieren soll, 7 k festes Natriumnitrit und säuert mit einem Male bei 0 bis 10° mittels 30 k gewöhnlicher Salzsäure an, worauf die Masse sofort ohne Gasentwickelung zu einem gelben kristallinischen Brei erstarrt. Die Diazoverbindung läßt man alsbald zu einer Auflösung von 18 k β-Naphtholnatrium in überschüssiger verdünnter Sodalösung einfließen. Es bildet sich alsbald ein roter Farbstoff, der beim längeren Rühren oder beim Aufwärmen auf 40 bis 55° in einen blaugrünen Farbstoff übergeht. Die Isolierung erfolgt in üblicher Weise durch Aussalzen. Das Natronsalz der Farbstoffe löst sich in Wasser mit blauer Farbe, welche auf Zusatz von Säure nach violettrot umschlägt. Wolle wird in saurem Bade in klaren violetten Tönen angefärbt, welche

durch Nachchromieren in tiefes Blauschwarz übergehen. — Die aus 23,9 k 1:2-Aminonaphthol-4-sulfosäure dargestellte Diazoverbindung wird mit einer aus 16 k 1:6-Dioxynaphthalin unter Zusatz von 28 k Natronlauge zu 30 Proz. dargestellten wässerigen Lösung vereinigt. Es bildet sich zunächst ein violetter Farbstoff, welcher schon nach kurzem Rühren in einen grünblauen Farbstoff übergeht. Zur Isolierung wird die Kombinationsflüssigkeit mit Salzsäure angesäuert und mit Kochsalz versetzt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Wolle tiefviolett; durch Nachchromierung wird ein grünstichiges Schwarz erzielt.

Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer Monoazofarbstoffe der Gesellschaft für chemische Industrie (D. R. P. Nr. 189513) besteht darin, daß man die durch alkalische Reduktion von Naphtholgelb S erhältliche Nitroamino-α-naphtholsulfosäure diazotiert und mit Azokomponenten vereinigt. — 32,6 k Nitroamino-α-naphtholsulfosäure (erhalten durch Reduktion von Naphtholgelb S mit Schwefelnatrium in ammoniakalischer Lösung) werden unter Zusatz von 6 k Soda in Wasser gelöst und mittels 25 k Salzsäure und 7 k Natriumnitrit in der Kälte diazotiert, wobei sich die Diazoverbindung in Form von gelben Kristallen abscheidet. Die so erhaltene Diazoverbindung wird in eine mit 35 k Soda versetzte wässerige Lösung von 17 k β-Naphtholnatrium eingetragen, die Masse einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur gerührt, dann auf 50° erwärmt und hierauf wieder erkalten gelassen, wobei der Farbstoff in Form von grünmetallisch glänzenden Kristallen ausfällt. Er färbt Wolle aus saurem Bade direkt in schwarzen Nuancen. Durch Nachbehandlung der Färbungen mit Chromsalzen wird ein tiefes, braunstichiges Schwarz erhalten. — Die so aus 32,6 k Nitroamino-α-naphthoesulfosäure erhaltene Diazotierungsmasse wird mit einer sodaalkalischen Lösung von 26 k 1:5-naphtholsulfosaurem Natron vereinigt. Die Kuppelung beginnt sofort. Nach mehrstündigem Rühren wird der ausgeschiedene Farbstoff ohne vorheriges Aufwärmen direkt abfiltriert, gepreßt und getrocknet. Er bildet ein bronzierendes, in Wasser leicht mit violettblauer Farbe lösliches Pulver und färbt Wolle aus saurem Bade in schönen, blauschwarzen Tönen, welche bei der Nachbehandlung in ein tiefes, echtes Schwarz übergehen.

Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen von J. Rohner (D. R. P. Nr. 193211) besteht darin, daß man die Diazoverbindung des 2.5-Dichloranilins mit Diäthyl-o-toluidin oder seinen Analogen oder mit den parasubstituierten Sulfosäuren des Phenols, der Kresole oder der Xylenole vereinigt.

6. Sonstige Farbstoffe und Farblacke. Verfahren zur Darstellung von in Wasser, in Fetten und in Ölen löslichen Salzen organischer Farbbasen der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 182454) ist dadurch gekennzeichnet, daß man fettsaure oder ölsaure Farbbasen mit den wässerigen Lösungen der Alkalisalze der Benzylanilinsulfosäuren oder

ihrer Homologen mischt. Methylviolett 6 B, salzsaures Salz, wird mit der berechneten Menge Schmierseife verrührt, wobei durch doppelte Umsetzung das wasserunlösliche fettsaure Salz entsteht. Nun fügt man unter anhaltendem Rühren und Erwärmen so lange von einer konzentrierten wässerigen Lösung von benzylanilinsulfosaurem Alkali (oder benzyltoluidin- bez. benzylxylidinsulfosaurem Alkali) hinzu, bis das erhaltene Produkt wasserlöslich geworden ist. — Viktoriablau-B-Base wird mit der berechneten Menge Fett- oder Ölsäure bei Wasserbadtemperatur unter beständigem Rühren zusammengeschmolzen, worauf man allmählich so viel von einer konzentrierten wässerigen Lösung eines der im vorigen Beispiel genannten Salze hinzufügt, bis das erhaltene Produkt wasser- und öllöslich erscheint. — Rhodamin-B-Base wird mit Benzylanilinsulfosäure (oder Benzyltoluidin- bez. Benzylxylidinsulfosäure) und Wasser unter Erwärmen zu einem Brei angerührt, worauf man fett- oder ölsaures Alkali hinzufügt, bis das Produkt wasser- und öllöslich wird. — Aus diesen Beispielen ist ersichtlich, daß es ohne Belang ist, in welcher Form und Reihenfolge man die Komponenten aufeinander einwirken läßt. Bei Anwendung anderer Farbstoffe oder Farbbasen bleibt das Verfahren das gleiche. Die so gewonnenen Produkte können nach Vermischen mit zu Buchdruckzwecken geeigneten Firnissen unmittelbar zum Schönen von Buchdruckfarben Verwendung finden.

Verfahren zur Darstellung eines Farbstoffes aus Gallocyanin der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 192971) besteht darin, daß man Gallocyaninbase oder deren Alkalisalze in wässeriger Suspension oder Lösung erhitzt, bis eine Probe sich in Salzsäure von 20° Bé. mit rein blauer Farbe löst. — Zu 33,6 k in der 20fachen Menge Wasser suspendiertem Gallocyanin werden 27,2 k kristallisiertes Natriumacetat zugegeben und unter Rühren am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die Reaktion ist beendigt, wenn eine abfiltrierte Probe auf Zusatz von Soda nicht mehr in Lösung geht und sich in Salzsäure von 20° Bé. mit rein blauer Farbe löst, was nach etwa 4- bis 5stündigem Erwärmen der Fall ist. Nach dem Erkalten saugt man ab, führt die Base in das salzsaure Salz über und trocknet. Der Farbstoff bildet in diesem Zustande ein dunkelgrünes, in Wasser und Eisessig mit rotvioletter, in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe lösliches Pulver. Die freie Base ist ein in Wasser unlösliches dunkelolives Pulver, das beim Reiben Metallglanz annimmt. Sie löst sich in Eisessig mit blauvioletter bis blauer Farbe.

Darstellung von Leukogallothioninen. Die Farbwerke vorm. Durand, Huguenin & Cp. (D. R. P. Nr. 189479) haben gefunden, daß man für die Färberei und die Druckerei wertvolle Leukoverbindungen der Gallothionine erhält, wenn man die Dialkyldiaminoarylthiosulfosäuren in Wasser, Alkohol oder einem anderen geeigneten Mittel in Gegenwart von Alkali unter Luftabschluß auf Gallussäure oder deren Derivate einwirken läßt. Die sich jeweils

hierbei vollziehende Kondensation erfolgt allmählich unter Abspaltung von schwefliger Säure (in Form von Sulfit) und unter Bildung eines Leukokörpers, welcher sich an der Luft leicht oxydieren läßt, während dessen Chlorhydrat und andere Salze sich an der Luft nicht verändern. Die erhaltenen neuen Leukoverbindungen können vorteilhaft in der Färberei und Druckerei Verwendung finden und lassen sich durch Oxydation glatt in die entsprechenden Gallothionine überführen. — In einem Autoklaven mit Lufthahn und Doppelboden werden 3 hl Wasser, 18 k Gallussäure und 25 k Dimethylparaphenylendiaminthiosulfosäure eingebracht. Der Autoklav wird hierauf bis auf den Lufthahn geschlossen und nachher allmählich eine 20 k NaOH enthaltende Natronlauge unter gutem Rühren in den Autoklaven einfließen gelassen. Der Autoklav wird dann vollständig geschlossen und das Rühren wird fortgesetzt unter allmählicher Temperatursteigerung bis auf 45°. Nach 36 bis 48 Stunden, d. h. nach vollzogener Kondensation, wird abgekühlt und nachher der Autoklaveninhalt in 60 bis 70 k Salzsäure von 21° Bé. einfließen gelassen. Das Kondensationsprodukt scheidet sich hierbei in gelblichgrünen Kristallen aus, die durch Filtration und Trocknen gewonnen werden. Es ist in Wasser wenig löslich; durch Zusatz von Natriumacetat zu seiner wässerigen Lösung scheidet sich ein grünlichgrauer Niederschlag aus, während auf Zusatz eines Alkalis die Verbindung sich an der Luft sofort intensiv rotviolett färbt. Es läßt sich mittels Chrombeizen auf den Textilfasern fixieren und liefert hierbei, nach Oxydation auf der Faser, sei es an der Luft oder mittels eines Oxydationsmittels, wie z. B. Kaliumbichromat, licht- und waschechte, intensiv violette Nuancen.

Verfahren zur Darstellung grünblauer Farbstoffe der Farbwerke vorm. Durand, Huguenin & Cp. (D. R. P. Nr. 189 940) besteht darin, daß man Gallocyanine mit aromatischen Diaminen, die wenigstens eine freie NH_2-Gruppe enthalten, gegebenenfalls in Gegenwart eines leicht reduzierbaren Körpers, wie z. B. eines aromatischen Nitrokörpers, kondensiert. Man erhitzt 34 k des aus Nitrosodimethylanilin und Gallamid erhaltenen Gallocyanins mit 100 k Dimethyl- oder Diäthylparaphenylendiamin oder eines anderen analogen Diamins und mit 10 k Dinitrobenzol während 3 Stunden auf 70°. Man setzt unter Umrühren 300 k Alkohol zu, läßt vollständig erkalten und filtriert, preßt und trocknet. Das Kondensationsprodukt bleibt in Form eines grünlichen, kristallinischen Pulvers zurück. — Man kocht während 6 Stunden am Rückflußkühler ein Gemenge von 34 k des aus Nitrosodimethylanilin und Gallussäuremethyläther erhaltenen Gallocyanins, 50 k Dimethyl- oder Diäthylparaphenylendiamin, 50 k Alkohol und 10 k Dinitrobenzol, fügt 200 k Alkohol hinzu, läßt erkalten, filtriert, preßt und trocknet. — Man erhitzt in einem offenen Gefäß während 8 Stunden unter gutem Umrühren ein Gemenge von 34 k des aus Nitrosodiäthylanilin und Gallamid erhaltenen Gallocyanins, 1 hl Wasser und 50 k Dimethyl- oder Diäthylparaphenylendiamin auf 100°. Man setzt dann

5 hl kaltes Wasser und allmählich 25 bis 30 k Salzsäure von 20° Bé. hinzu, läßt vollständig erkalten, filtriert, preßt und trocknet.

Verfahren zur Darstellung von Leukoderivaten der durch Kondensation der Gallocyanine mit aromatischen Diaminen gemäß Pat. 189 940 entstehenden Farbstoffe derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 189 941) besteht darin, daß diese letzteren der Einwirkung von Reduktionsmitteln oder der Elektrolyse unterworfen werden. In einem Behälter mit mechanischem Rührwerk werden 50 k eines aus einem Gallocyanin und einem mindestens eine freie Aminogruppe enthaltenden aromatischen Diamin dargestellten Kondensationsproduktes in 10 hl Wasser suspendiert. Man fügt 30 k Salzsäure von 20° Bé. hinzu, erhitzt auf 50°, worauf man allmählich während einiger Stunden abwechselungsweise 50 k Salzsäure und 20 k Zinkstaub zusetzt. Nachdem sich der Farbstoff vollständig gelöst hat, erhitzt man auf 70°, filtriert, läßt erkalten und fällt das Leukoderivat durch Zusatz von Kochsalz aus. Man filtriert und trocknet das Produkt, das ein grünlichgraues Pulver darstellt. — In einen Autoklav mit Doppelboden werden 5 hl Wasser, 50 k eines aus einem Gallocyanin und einem mindestens eine freie Aminogruppe aufweisenden aromatischen Diamin dargestellten Kondensationsproduktes und 60 k kristallisiertes Schwefelnatrium eingetragen. Man schließt den Autoklav und erhitzt während 1 Stunde auf 90°. Man gießt hierauf den Inhalt des Autoklaven in einen Behälter, der mit einem Ventilationskamin versehen ist und 50 *l* Wasser und 70 bis 75 k Salzsäure von 20° Bé. enthält. Man fügt 50 k Kochsalz hinzu, läßt erkalten, filtriert, löst das Produkt in 6 hl warmem Wasser auf, filtriert und fällt das Leukoderivat durch Kochsalz aus. — 50 k eines aus einem Gallocyanin und einem mindestens eine freie Aminogruppe aufweisenden aromatischen Diamin dargestellten Kondensationsproduktes werden in 6 hl Wasser und 30 k Salzsäure von 21° Bé. suspendiert. Der Anodenraum ist durch ein Diaphragma abgetrennt und enthält verdünnte Salzsäure. Die Anode selbst besteht aus Kohle, während die Kathode aus Platin oder Blei hergestellt ist. Man reduziert unter gutem mechanischen Umrühren bei einer Temperatur von 50 bis 70° unter Aufwand von 1 bis 2 Ampere auf 1 qdc. Die Reduktion ist beendet, wenn der Farbstoff sich vollständig gelöst hat und die Lösung eine grüne Färbung zeigt. Man fällt alsdann mittels Kochsalz aus, filtriert und trocknet.

Verfahren zur Darstellung der Kondensationsprodukte der Gallocyanine mit Aminen derselben Farbwerke vorm. Durand, Huguenin & Cp. (D. R. P. Nr. 192 529) besteht darin, daß die Kondensation bei Gegenwart eines aromatischen Nitrokohlenwasserstoffes vollzogen wird. 50 k Gallocyanin (aus Nitrosodimethylanilin und Gallussäure dargestellt) werden in eine Mischung von 30 k Anilin und 120 k Mononitrobenzol eingetragen; hierauf wird unter gutem Umrühren während 4 Stunden auf 100° erhitzt. Man setzt alsdann 100 k Nitrobenzol zu, filtriert, wäscht mit Alkohol und trocknet

das erhaltene Produkt. Es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe, aus welcher Lösung durch Erhitzen der unter dem Handelsnamen „Delphinblau“ bekannte Farbstoff erhalten wird. — 50 k des aus Nitrosodiäthylanilin und Gallaminsäure erhältlichen Gallocyanins (Cölestinblau) werden in eine Mischung von 130 k p-Toluidin und 20 k Dinitrobenzol eingetragen, worauf die Mischung unter gutem Umrühren während 4 Stunden auf 100° erhitzt wird. Man setzt sodann 100 k Alkohol hinzu, läßt erkalten, filtriert, wäscht mit etwas Alkohol und trocknet das erhaltene Produkt. — 50 k des aus Nitrosodimethylanilin und Gallaminsäure erhältlichen Gallocyanins (Gallaminblau) werden in eine Mischung von 150 k Anilin und 10 k rohem, durch Erhitzen von Mononitronaphthalin mit einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure erhältlichem Trinitronaphthalin eingetragen. Man erhitzt hierauf unter gutem Umrühren während 4 Stunden auf 110°, setzt 100 k Alkohol hinzu, filtriert, wäscht mit etwas Alkohol und trocknet das erhaltene Produkt. In den beschriebenen Beispielen kann jeweils das als Ausgangsmaterial verwendete Gallocyanin ebenso wie das Amin durch ein anderes ersetzt werden.

Verfahren zur Herstellung orangefarbener Farblacke aus dem Farbstoff, welcher durch Kombination der Diazoverbindung der m-Chloranilinsulfosäure mit β-Naphthol entsteht, der Akt.-Ges. für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 186257), ist dadurch gekennzeichnet, daß die Alkalisalze des genannten Farbstoffes in wässeriger Lösung mit Metallsalzen, Metall-Oxyden oder -Hydroxyden umgesetzt werden. 100 k einer 20proz. Paste des Farbstoffes m-Chloranilinsulfosäure-azo-β-naphthol werden mit 19 hl Wasser fein verrührt, auf 90° erhitzt und eine Lösung von 15 k Chlorcalcium hinzugefügt. Nach einigen Minuten setzt man unter gutem Rühren 900 k einer 3proz. Paste von frisch gefällter Tonerde hinzu und kocht kurze Zeit auf, worauf die Mischung abgepreßt, getrocknet und sehr fein gemahlen wird. Das so erhaltene Produkt besitzt eine leuchtend gelbrote Farbe.

Verfahren zur Herstellung von Farblacken der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 180089) besteht darin, daß man Azofarbstoffe aus 1.8-Acidylaminonaphtholsulfosäuren nach den bei der Pigmentfarbendarstellung üblichen Methoden in Farblacke überführt. — 6 Teile des in üblicher Weise durch Kuppeln der Diazoverbindung der o-Sulfanilsäure mit 1.8-Benzoylaminonaphthol-4.6-disulfosäure in alkalischer Lösung erhältlichen Azofarbstoffs werden in 500 Teilen Wasser gelöst und die Lösung darauf unter gutem Umrühren in eine Mischung einfließen gelassen, die durch sorgfältiges Anschlämmen von 100 Teilen einer 10proz. Paste von Tonerdehydrat mit Wasser hergestellt ist. Die so erhaltene Mischung wird mit einer 5proz. Chlorbariumlösung bis zur Beendigung der Ausfällung des Farbstoffs versetzt. Der Niederschlag wird darauf filtriert, ausgewaschen, getrocknet und der Lack in üblicher Weise fertig gemacht. Der Lack zeigt eine feurige, gelblichrote, eosinartige Nuance. — In analoger Weise ver-

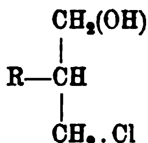
fährt man bei Verwendung anderer Azofarbstoffe aus 1.8-Acidylaminonaphtholsulfosäuren. So liefert beispielsweise der durch Kuppeln in alkalischer Lösung von diazotiertem p-Chloranilin mit 1.8-Benzoylaminonaphthol-4.6-disulfosäure erhaltene Farbstoff ein feuriges blaustichiges Rot, der in analoger Weise aus p-Chloranilin und 1.8-Benzoylaminonaphthol-3.6-disulfosäure erhaltene ein Blaurot, der in derselben Weise aus o-Sulfanilsäure hergestellte Farbstoff ein feuriges Rot, derjenige aus diazotierter o-Sulfanilsäure und 1.8-Acetylaminonaphthol-3.6-disulfosäure in alkalischer Lösung dargestellte ein lebhaftes Rot. Der durch Kuppeln von diazotierter 1.3.8-Naphthylamindisulfosäure in alkalischer Lösung mit 1.8-Benzoylaminonaphthol-4.6-disulfosäure gewonnene Farbstoff liefert ein schönes Blaurot u. s. w. — Verwendet man an Stelle einfacher Diazoverbindungen Diazoazoverbindungen, wie diazotiertes Aminoazobenzol oder dergl., so erhält man Lacke von blaueren Nuancen. So liefert z. B. der durch Kuppeln in alkalischer Lösung gewonnene Farbstoff aus diazotierter Aminoazobenzoldisulfosäure und 1.8-Benzoylaminonaphthol-3.6-disulfosäure einen blauvioletten Tonerdebarytlack.

Verfahren zur Darstellung von Farblacken der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 189023) ist dadurch gekennzeichnet, daß der durch Vereinigung von diazotierter o-Aminobenzoesäure mit β-Naphthol entstehende Farbstoff in geeigneter Weise zu Lacken verarbeitet wird. 100 k einer 20proz. Paste des Natronsalzes des Farbstoffes werden gut in Wasser verteilt. Darauf setzt man eine Lösung von 20 k Chlorbarium hinzu, erwärmt zum Kochen und kocht kurze Zeit. Der Lack wird in üblicher Weise fertig gemacht. Substrat kann beliebig zugesetzt werden.

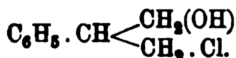
Sonstige organische Stoffe.

Verfahren zur Herstellung von Monochlorhydrin aus Glycerin durch Einwirkung von Salzsäure der Deutschen Sprengstoff-Aktiengesellschaft (D. R. P. Nr. 180668) ist dadurch gekennzeichnet, daß das Glycerin bei gewöhnlicher Temperatur mit wässeriger Salzsäure gemischt und im Autoklaven während längerer Zeit auf eine Temperatur von 105 bis 140° unter Druck erhitzt wird. 100 k Dynamitglycerin werden bei gewöhnlicher Temperatur mit 150 k wässeriger Salzsäure, spez. Gewicht 1,180 bis 1,190, gemischt und dann während 15 Stunden im Autoklaven auf 120°, d. h. unter 1 Atm. Druck, erhitzt. Wird das hierdurch erhaltene Chlorierungsgut der fraktionierten Destillation im Vakuum (12 bis 15 mm Druck) unterworfen, so entweicht zuerst das Wasser und zugleich mit diesem die unverbrauchte Säure. Hierauf destilliert das Monochlorhydrin zwischen 130 bis 150° und zum Schluß zwischen 165 und 180° das unveränderte Glycerin. Diese letzte Destillation kann unterbleiben, falls das Chlorierungsprodukt zu Sprengstoffzwecken Verwendung finden soll.

Verfahren zur Darstellung von Chlorhydrinen (Aryl- oder Aralkylchlorpropanolen) der Zusammensetzung:



(R = Aryl oder Aralkyl), von J. D. Riedel, A.-G. (D. R. P. Nr. 183361), ist dadurch gekennzeichnet, daß man Epichlorhydrin auf aromatische oder aromatisch-aliphatische magnesiumorganische Verbindungen einwirken läßt. Diese Chlorhydrine, sowie Aminoalkohole können entweder unmittelbar oder in Gestalt ihrer Abkömmlinge in der Technik Verwendung finden, beispielsweise in der Parfümerie und Therapie. — 1 Mol. (1570 Teile) Phenylbromid, in wasserfreiem Äther aufgelöst, wirkt auf ein Atom (242 Teile) Magnesium ein, um Magnesiumphenylbromid zu ergeben. Epichlorhydrin (924 Teile), wenn es einer Lösung dieses Bromids zugesetzt wird, ruft eine stürmische Reaktion hervor. Man behandelt das Produkt mit durch Schwefelsäure ausgesäuertem Wasser, verdampft den Äther und fraktioniert im Vakuum. Durch 3 oder 4 Fraktionierungen gelingt es, insbesondere 2 Fraktionen in fast gleichen Mengen (700 bis 800 Teilen) zu gewinnen. Der eine Teil siedet bei 108° und 28 mm Druck oder bei ungefähr 194 bis 197° und 760 mm Druck. Der andere Teil dagegen siedet ungefähr bei 153 bis 154° und 28 mm Druck. Der erste Teil besteht aus Chlorbrompropanol, gemischt mit Phenylchlorpropen, dessen Bromadditionsprodukt bei 95° schmilzt; der zweite Teil ist Phenylchlorpropanol (Chlormethylphenyläthanol):



$$C_6H_5 . CH\!\!<\!\!\begin{smallmatrix} CH_2(OH) \\ CH_2 . Cl. \end{smallmatrix}$$

Verfahren zur Herstellung eines neutral bleibenden Präparats aus Acetylentetrachlorid vom Salzbergwerk Neu-Staßfurt (D. R. P. Nr. 185374) ist gekennzeichnet durch den Zusatz von Chlorwasserstoff bindenden ungesättigten organischen Verbindungen, wie z. B. Terpentinöl, zu Acetylentetrachlorid. Terpentinöl bez. das darin enthaltene Pinen zeichnet sich dadurch aus, daß die Chlorwasserstoffverbindungen etwa in gleichem Maße flüchtig sind wie Acetylentetrachlorid, was bei der Verwendung zum Umkristallisieren organischer Substanzen von Wichtigkeit ist. Durch Anwendung dieses Verfahrens läßt sich das Acetylentetrachlorid längere Zeit aufbewahren und ist daher zum allgemeinen Gebrauch als Handelsartikel gut geeignet.

Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen, festen basischen Acetaten des Aluminiums, Chroms und des Eisens durch Umsetzung der entsprechenden Sulfate mit Natriumacetat von E. de Haën, Chemische Fabrik List (D. R. P. Nr. 190451)

ist dadurch gekennzeichnet, daß man als Ausgangsprodukt die $^2/_3$ gesättigten oder die halbbasischen Sulfate anwendet und die Konzentration so wählt, daß die angewandte und die durch Reaktion entstehende Gesamtwassermenge eben genügt, um das entstandene Natriumsulfat bei etwa 34° in Lösung zu halten. Man erwärmt z. B. 64,7 k Natronalaunlauge von 33 bis 34° Bé. mit 17,6 Proz. Aluminiumsulfatgehalt auf eine Temperatur von 55° und fügt 19 k einer aus 71,3 Proz. kristallisiertem Natriumacetat und 28,6 Proz. calc. Soda bestehenden gemahlenen Mischung hinzu. Nach halbstündigem Rühren ist die Umsetzung beendet. Das abgeschiedene halbbasische Aluminiumacetat $Al_2(OH)_3 . (C_2H_3O_2)_3$ wird durch Zentrifugieren von der Lauge getrennt, auf Horden verteilt und bei mäßiger Temperatur getrocknet. — Zur Herstellung des halbbasischen Chromacetats $Cr_2(OH)_3 . (C_2H_3O_2)_3$ bringt man basische Chromsulfatlauge des Handels durch Zusatz von Soda und Natriumsulfat auf eine Stärke von 45° Bé. und einen Gehalt von 15,5 Proz. Cr_2O_3, das an 12 Proz. SO_3 gebunden ist. 100 Teile dieser Lauge beanspruchen 42 Teile kristallisiertes Natriumacetat. Letzteres wird ohne Wasserzusatz mittels Dampf geschmolzen und nach dem Aufkochen zur kalten Chromlauge gefügt. Die Mischung scheidet sofort Chromacetat als dicke, teerige, bald zu koksartigen Klumpen erstarrende Masse ab. Nach Abkühlung auf etwa 35° trennt man das Chromacetat durch Zentrifugieren von der Natriumsulfatlauge. — Zur Herstellung von basischem Eisenacetat erwärmt man in einem passenden Gefäße 27,7 k schwefelsaure Eisenoxydlösung vom spez. Gewicht 1,43 mit 12 k kristallisiertem schwefelsaurem Natron und fügt allmählich 7,2 k kristallisiertes kohlensaures Natrium hinzu. Zu dieser etwa 30 bis 33° warmen, basischen Sulfatlauge fügt man unter Rühren eine aus 13,6 k essigsaurem Natrium und 2,7 k Wasser bereitete etwa 50 bis 60° warme Lauge. Es beginnt sofort die Bildung und Ausscheidung von basisch-essigsaurem Eisenoxyd, das sich in Form einer dunkelroten, dicklichen Flüssigkeit am Boden des Mischgefäßes ablagert. Ist nach einigen Minuten die Abscheidung vollendet, so gießt man die überstehende warm gesättigte Glaubersalzlauge ab. Das rückständige, noch zähe Eisenacetat $Fe_2(OH)_3 . (C_2H_3O_2)_3$ erstarrt beim Erkalten zu einem fast trockenen ziegelroten Produkt. — Ob man bei Umsetzung der drei Metallsulfatlaugen die $^2/_3$ gesättigten oder halbbasische Sulfatstufe wählt, hängt von der Beständigkeit des Acetats gegenüber der gleichzeitig entstehenden Natriumsulfatlauge ab. Das Aluminiumacetat ist trotz seiner leichten Zersetzlichkeit in beiden Formen erhältlich, wenn man für schnelle Trennung von der Lauge und Abkühlung sorgt. Chrom- und Eisenacetat erhält man halbbasisch, selbst wenn man die Bedingungen für Entstehung des Zweidrittelacetats einhält. Die halbbasischen Acetate gehen übrigens leicht durch Essigsäurezusatz in die $^2/_3$ gesättigten Verbindungen über, deren wässerige Lösungen vor denjenigen der halbbasischen Verbindungen den Vorzug größerer Haltbarkeit besitzen. Lösungen der halbbasischen Verbindungen zeigen große Neigung zum Zerfall und Abscheidung von Metalloxydhydraten.

Entfärbende Wirkung von Kohle. Nach Versuchen von F. Glassner und W. Suida (Lieb. Ann. 357, 95) besitzen stickstofffreie und aschenarme pflanzliche Kohlen den Farbstoffen gegenüber nur ein verschwindend geringes Bindungsvermögen. Stickstoffhaltige tierische Kohlen besitzen im allgemeinen ein sehr verschiedenes Aufnahmevermögen für Farbstoffe überhaupt; die Größe des Aufnahmevermögens scheint nicht nur von dem Stickstoff- und Wasserstoffgehalt, sondern auch von den Aschenmengen und der Natur der Asche abzuhängen. Hinsichtlich des Entfärbungsvermögens ergibt sich, daß eine feine Zerteilung einer gut färbenden Kohle dieses erhöht, aber nicht ausschließlich bedingt. Sie zeigen vielmehr, daß (z. B. bei animalischen Kohlen) eine Förderung des Cyanbildungsprozesses bei der Verkohlung stickstoffhaltiger organischer Substanzen eine wesentliche Erhöhung des Entfärbungsvermögens der Kohlen mit sich bringt. Jedenfalls läßt sich annehmen, daß der Vorgang der Entfärbung von Flüssigkeiten durch tierische Kohlen im wesentlichen auf einem chemischen Vorgang beruht, der unter Mithilfe geänderter physikalischer Bedingungen (Zerteilung, Beimengungen) mehr oder weniger erleichtert bez. erschwert wird. Der Entfärbungsvorgang erscheint nicht mehr als reine Adsorptionserscheinung, so daß der Vergleich mit den bei feinverteiltem Platin gültigen Verhältnissen nicht richtig ist.

Entfärbende Wirkung der Kohle. Nach L. Rosenthaler (Arch. Pharm. 1907, 686) sind die durch Kohlen bewirkten Entfärbungs- und Adsorptionserscheinungen physikalische Vorgänge, modifizierbar durch Reaktionen, die zwischen Bestandteilen der Kohlen und den zu adsorbierenden Stoffen vor sich gehen können.

II. Gruppe.

Kohlenhydrate, Nahrungsmittel.

Stärke, Verzuckerung.

Kartoffelanbauversuche von C. v. Eckenbrecher (Z. Spirit. 1907, Ergänzh.) ergaben für 20 Kartoffelsorten auf 1 ha 189 bis 296 hk Kartoffeln mit 36 bis 58 hk Stärke. Die besten Speisekartoffeln waren die „Dabersche" und die „Gelbfleisch-Speisekartoffel". — J. Möller (das.) berichtet über den Anbau von 99 Kartoffelsorten.

Haltbarkeit der Kartoffeln. Die Versuchsstation zu Köslin stellte Einmietungsversuche mit 23 Kartoffelsorten an; nach $4^1/_2$ monatlichem Lagern betrug der Verlust an Stärke 0,2 bis 3,2 Proz. oder von der vorhandenen Stärke 7 bis 33 Proz.

Behälter zum Einweichen und Reinigen von Kartoffeln von L. Galland (D. R. P. Nr. 180385).

Als Nachzerkleinerungsmaschine der Stärkefabrikation dienende Mühle mit senkrecht stehendem Mahlgang von J. Martens (D. R. P. Nr. 189020) ist dadurch gekennzeichnet, daß an der drehbaren Mahlscheibe innerhalb der ringförmigen Mahlfläche eine Kreiselpumpe angeordnet ist, welche das ihr zugeführte Mahlgut gleichmäßig über den ganzen Mahlgang verteilt.

Apparat zum Auswaschen der Stärke aus Kartoffelreibsel, Maismaische o. dgl., von F. Bing (D. R. P. Nr. 182350), besteht aus einer halbcylindrischen Siebmulde, an horizontaler Achse rotierenden Bürsten und einer Förderschnecke. An den Bürsten sind Leisten oder Bretter parallel der Längsachse angeordnet, welche das Auswaschgut mitnehmen, es in horizontaler Lage unter die übliche Brause bringen und schließlich nach der anderen Seite schleudernd umwenden.

Schleuder für Stärke. Nach C. Drum (D. R. P. Nr. 190614) ist zwischen zwei feststehenden konischen Stirnschrauben ein mittleres cylindrisches Mantelstück herausziehbar angeordnet.

Zur Gewinnung von Stärke und Kleber aus Weizenmehl wird nach F. A. V. Klopfer (D. R. P. Nr. 187590) dem Weizen-

mehl Chlornatrium nur in geringen Mengen, z. B. bis zu 1 Proz. zugesetzt, um das Kleberzellengewebe nicht zu lösen, sondern nur so weit zu lockern, daß bei dem Schleudern des mit chlornatriumhaltigem Wasser angerührten Weizenmehls eine Trennung der großkörnigen Stärke von der den Kleber, die sogen. Kleberstärke und den größten Teil der Extraktivstoffe des Weizenmehls enthaltenden Kleberbreimasse erzielt wird. Es wird hierbei zunächst eine Abscheidung der großkörnigen Primastärke bezweckt, und die Kleberstärke wird getrennt erhalten, wenn die Kleberbreimasse, die nach dem Schleudern erhalten wird, nach Abheben des Weizenmehlextraktes durch Auswaschen in Kleberstärke und unlöslichen Kleber getrennt wird. Diese getrennte Gewinnung der Primastärke ist notwendig, wenn man ganz einwandfreie gute Sorten Weizenstärke herstellen will. Die erhaltene Klebermasse ergibt nach dem Auswaschen den zähen, elastischen, kautschukartigen Weizenkleber, der zur Herstellung vieler Nahrungsmittel verwendet werden kann, da er frei von fremden Bestandteilen ist und auch die ursprüngliche Backfähigkeit besitzt.

Verfahren, Stärke in kaltem Wasser quellfähig zu machen, von The Arabol Manufacturing Cp. (D. R. P. Nr. 180 830), ist dadurch gekennzeichnet, daß die Stärke zunächst mit einem flüssigen, in Wasser unlöslichen Kohlenwasserstoff oder mit flüssigen, in Wasser unlöslichen Derivaten von Kohlenwasserstoffen, z. B. mit Kohlenstofftetrachlorid, vermischt und ihr alsdann Ätzkali zugesetzt wird. — Es wurde gefunden, daß das Kohlenstofftetrachlorid wegen seiner Unentzündbarkeit, oder ein Gemisch desselben mit rohem Paraffinöl vom spez. Gewicht 0,865 in der Zusammensetzung von 1 : 1 Vol. die geeignetste Flüssigkeit zur Ausführung des Verfahrens ist. Nachdem die Stärke kräftig mit einer der genannten Verbindungen vermischt worden ist, werden 40 bis 50 Teile von flüssigem Ätzkali, z. B. Natronlauge von 30° Bé. zu ungefähr 100 Teilen Stärke, die in der Mischung enthalten sind, zugesetzt. Nachdem das Gemisch kräftig umgerührt worden ist, verwandelt es sich fast sofort in ein voluminöses, trockenes, lockeres Pulver. Das Kohlenstofftetrachlorid kann aus dem trockenen Pulver mittels Destillation abgetrieben und mittels Kondensation wieder gewonnen und wiederholt benutzt werden. — Um eine neutrale Stärke mit ähnlichen Eigenschaften zu erhalten, wird eine entsprechende Menge einer Säure, z. B. von Essigsäure, Citronensäure, Kleesäure oder Weinsteinsäure oder wässeriger Lösungen dieser Säuren der mit Kohlenstofftetrachlorid versetzten Stärke und ungefähr 1 Stunde später das Ätzkali hinzugefügt und alsdann eventuell das Kohlenstofftetrachlorid abdestilliert. Die so hergestellte Stärke, gleichviel ob sie neutral oder alkalisch ist, zerplatzt sobald sie in Berührung mit Wasser kommt und quillt leicht in kaltem Wasser derart auf, daß sie eine klebrige Masse bildet, die dem Tragantgummi ähnlich und für die meisten Zwecke geeignet ist, für welche das Tragantgummi benutzt wird.

Verfahren zur Darstellung eines in kaltem Wasser nur spurenweise, beim Kochen mit Wasser aber leicht löslichen Produkts, dessen Lösung nach dem Erkalten klar und flüssig bleibt, von W. Wotherspoon (D. R. P. Nr. 182 558), ist dadurch gekennzeichnet, daß trockene Stärke mit einer Monocarbonsäure unter Ausschluß von Wasser erhitzt wird. Stärke in irgend einer Form, am besten Stärkemehl oder feinpulverige Kartoffelstärke, wird bei 80 bis 100° getrocknet und in ein geeignetes Gefäß, z. B. einen Kessel mit Dampfmantel, gebracht. Darauf wird Eisessig in einer Menge von etwa $^1/_3$ bis $^1/_2$ des Gewichtes der Stärke hinzugefügt. Eine kleinere Säuremenge, beispielsweise etwa 10 bis 20 Proz. vom Gewicht der Stärke, kann angewendet werden, wenn die Säure mittels eines geeigneten Zerstäubers auf die beispielsweise in einem cylindrischen Mischkessel befindliche Stärke gespritzt und die Mischung dann in den Kessel gebracht wird. Der Kessel wird alsdann geschlossen und entweder langsam gedreht oder die Mischung darin mittels eines Rührwerks durchgerührt. Darauf wird der Dampf angestellt und die Masse 1 bis 2 Stunden lang erhitzt, wobei der Kessel oder das Rührwerk langsam gedreht wird. Während dieser Operation oder nach ihrer Beendigung kann das Gefäß mit einem Kühler verbunden werden, um überschüssige Essigsäure zu erneutem Gebrauch abzudestillieren. Man läßt die Stärke alsdann abkühlen und wäscht sie mit kaltem Wasser aus. Sie unterscheidet sich in ihrem Aussehen nicht von gewöhnlicher Stärke und kann auf irgend eine bekannte Weise getrocknet und fertiggemacht werden.

Stärkeausbeute verschiedener Kartoffelarten. E. Parow und F. Neumann (Z. Spirit. 1907, 45 und 57) untersuchten und verarbeiteten in Mieten überwinterte Kartoffeln von 1905:

Sorte	Stärkewert		Zucker	Wirklicher Stärkewert	Fabrikmäßig gefundene wasserfreie Stärke
	Kartoffelwage	chemisch			
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
Stolper Witte . . .	12,4	16,56	1,18	15,49	14,82
Imperator	13,8	16,20	1,15	15,05	15,26
Silesia.	13,1	15,69	0,69	15,06	15,45
Wohltmann	16,3	17,42	0,50	16,97	16,96
Up to date	13,8	16,43	1,09	15,44	15,60
Daber	14,6	16,09	0,49	15,65	15,63
Maercker	13,8	14,98	0,80	14,26	14,04
Bismarck	19,1	20,41	0,56	19,90	19,84

Bei der Verarbeitung ergaben die Kartoffeln Proz.:

Sorte	Wasserfreie Pülpe	Darin		Stärke im		
		wasserfreie Stärke	Prozent Stärke in wasserfreier Pülpe	I. Produkt	II. Produkt	Schlamm
Stolper Witte	3,34	1,81	54,27	9,42	2,48	1,11
Imperator	3,48	2,00	57,59	10,10	2,08	1,08
Silesia	3,80	2,11	55,47	7,08	4,88	1,38
Wohltmann	4,34	2,55	58,85	10,37	3,10	0,94
Up to date	3,74	2,44	65,22	9,10	3,38	0,68
Daber	4,74	3,03	63,96	7,96	3,17	1,47
Maercker	4,08	2,58	63,20	9,81	—	1,65
Bismarck	4,37	2,87	65,75	13,60	2,83	0,54

Ein Jahr später mit Kartoffeln von 1906 ausgeführte Versuche bestätigten, daß die Kartoffelwagen zu wenig Stärke angaben:

Sorte	Stärkewert			Zucker	Wirklicher Stärkewert	Fabrikmäßig gefundene wasserfreie Stärke
	Kartoffelwage		chemisch			
	Reimann	Parow				
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
Up to date	15,1	—	17,36	0,99	16,47	16,53
Stolper Witte	16,2	—	17,91	0,74	17,17	17,61
Bismarck	18,8	—	20,97	0,73	20,32	20,88
Bojar	15,8	—	18,25	0,65	17,67	17,21
Bohun	15,0	14,9	16,87	0,51	16,41	16,31
Sas	14,3	14,0	16,01	0,26	15,78	15,57
Record	15,8	15,5	17,91	0,50	17,46	17,12
Irene	13,5	13,3	15,34	0,19	15,17	14,76
Switez	17,7	17,3	18,19	0,43	17,81	18,28
Weiße Königin	16,4	16,8	18,16	0,93	17,32	17,50
Nelson	16,9	16,7	18,36	0,71	17,73	17,85
v. Wangenheim	15,7	15,6	17,61	0,88	16,82	16,35
Brocken	16,6	17,0	18,82	0,59	18,23	17,93

Die auf 100 k Kartoffeln berechnete Menge an wasserfreier Pülpe schwankt zwischen 3,46 und 5,28 k. Die in dieser Pülpe noch gebliebene Stärke beträgt 2,23 (Up to date) bis 3,46 k (Switez) oder auf Prozente in wasserfreier Substanz umgerechnet blieben in der Pülpe 62,53 bis 68,67 Proz. absolut trockene Stärke. Im Durchschnitt war der Stärkegehalt aller Pülpen 66,1 Proz.

Von 100 k Kartoffeln wurden erhalten:

Sorte	Wasserfreie Pülpe	In der Pülpe		Stärke im		
		wasserfreie Stärke	Prozent Stärke in wasserfreier Pülpe	I. Produkt	II. Produkt	Schlamm
Up to date . . .	3,46	2,23	64,64	12,07	0,61	1,62
Stolper Witte . .	4,92	2,63	65,59	12,40	0,87	1,71
Bismarck . . .	4,35	2,91	67,01	15,74	1,09	1,15
Bojar	4,74	2,96	62,53	11,11	1,00	2,14
Bohun	4,44	2,85	64,29	11,51	0,96	0,99
Sas	4,63	3,16	68,41	8,73	1,30	2,38
Record	4,27	2,92	68,34	12,13	0,43	1,64
Irene	4,25	2,75	64,71	9,96	0,59	1,46
Switez	5,28	3,46	65,47	11,92	0,92	1,98
Weiße Königin .	4,11	2,54	66,49	13,34	0,35	1,27
Nelson	4,58	3,15	68,67	10,52	1,33	2,35
v. Wangenheim .	4,32	2,90	67,15	11,34	0,51	1,60
Brocken . . .	4,53	3,04	67,02	11,68	0,76	2,45

Die kollodialen Eigenschaften der Stärke hängen nach E. Frouard (C. r. 1907, 4. März; Z. Spirit. 1907, 279) von dem Gehalte an Phosphorsäure ab. Die Zinksalze, das Chlorür, Sulfat, die ausgesprochen sauer sind, sind Beschleuniger der Koagulation; Kochsalz, Kaliumnitrat, die Chloride von Mangan, Lanthan, die neutrale Salze sind, sind ohne Einfluß; Potasche, Natriumacetat, Trinatriumphosphat, die alkalisch sind, lösen ein gebildetes Koagulum wieder auf. — Nach weiteren Untersuchungen desselben verhalten sich oxydierend wirkende Säuren, wie z. B. Salpetersäure, Chlorsäure und reduzierende Säuren, wie schweflige, und phosphorige Säure gerade so wie Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Ortho-Phosphorsäure, Meta-Phosphorsäure, Arsensäure, Kieselfluorwasserstoffsäure u. s. w. Die schwachen Säuren, wie Kohlensäure, Borsäure, die organischen Säuren, ferner komplexe Säuren, wie Siliciumwolframsäure, Phosphorwolframsäure, die doch mit Eiweißstoffen so lebhaft reagieren, erscheinen hier in jeder Konzentration wirkungslos zu sein. Die Säuren, welche die Gerinnung beschleunigen, zeigen bei steigender Konzentration eine Grenze, oberhalb welcher die Gerinnung nicht mehr eintritt, diese Grenze ist um so niedriger, je stärker der Dissoziationsgrad der Säure ist.

Verfahren zum Befeuchten von Dextrin o. dgl. von Göhring & Hebenstreit (D. R. P. Nr. 176 931) ist dadurch gekennzeichnet, daß über oder durch das in Bewegung versetzte Gut Luft geleitet wird, die bei einer die Temperatur des Gutes übersteigenden Temperatur mit Wasserdampf gesättigt ist und infolgedessen Wasser an das Gut abgibt.

Das spez. Gewicht verschiedener Stärkearten im Wasser und im Toluol bestimmte E. Parow (Z. Spirit. 1907, 432):

Stärke aus	Spez. Gewicht der wasserfreien Stärke in Wasser	Spez. Gewicht der wasserfreien Stärke in Toluol	Spez. Gewicht der wasserhaltigen Stärke in Wasser		Spez. Gewicht der wasserhaltigen Stärke in Toluol	
			Wassergehalt Proz.	Spez. Gewicht	Wassergehalt Proz.	Spez. Gewicht
Kartoffeln .	1,648	1,513	18,72 19,35 20,14	1,463 1,436 1,453	15,03	1,361
Weizen . .	1,629	1,502	13,38 13,80 14,60	1,515 1,496 1,492	13,90	1,365
Mais . . .	1,623	1,499	11,06 12,88 14,36	1,522 1,504 1,490	12,60	1,378
Reis . . .	1,620	1,504	11,92 13,10 14,14	1,514 1,500 1,501	14,03	1,360

Stärkesirup zur Herstellung von Marmeladen. Nach E. Parow (Z. Spirit. 1907, 412) ist die Verwendung von Stärkesirup zur Herstellung billiger Marmeladen, Konditorwaren u. dgl. gerechtfertigt.

Bestimmung des Stärkegehalts der Kartoffeln nach dem spez. Gewicht. G. Foth (Z. Spirit. 1907, 217) berechnet eine Tabelle mit 4 Dezimalen.

Die Bestimmung der Stärke in Handelsstärken und stärkehaltigen Produkten durch Verzuckerung und Polarisation beschreiben E. Parow und F. Neumann (Z. Spirit. 1907, 561).

Stärkezuckergewinnung im deutschen Zollgebiete im Betriebsjahre 1906/1907 (Mengen in t):

Staaten und Verwaltungsbezirke	Zahl der im Betrieb gewesenen Fabriken	Stärkezucker in fester Form	Darunter kristallisierter Stärkezucker	Stärkezuckersirup	Außerdem Zuckerfarben
Prov. Brandenburg . .	9	6016	—	21 294	3281
„ Pommern . . .	2	818	—	5 279	52
„ Posen	5	1295	—	10 202	378
„ Schlesien . . .	3	5	—	3 888	—
„ Sachsen . . .	3	31	23	3 601	712
Zusammen Preußen	22	8161	23	44 266	4424
Hessen, Mecklenburg u. Elsaß-Lothringen .	3	649	—	3 484	—
Zusammen 1906/1907	25	8810	23	47 750	4424
Dagegen 1905/1906	27	9171	22	58 274	4298

Rübenzucker.

Rübenbau. Die chemische Zusammensetzung der Rübensamenknäule bespricht O. Fallada (Österr. Zucker. 1907, 353), R. Stigell (das. S. 637) den Kulturwert der Samen verschiedener Größe.

Versuche mit verschiedenen Rübensamensorten von K. Andrlik, J. Urban und V. Stanek (Z. Böhmen 32, 24).

Rübensamenbewertung bespricht F. Strohmer (Z. Zucker. 1907, 58), E. Schribeaux (das. S. 193) die im Rübensamenhandel gebräuchlichen Normen.

Dreijährige Anbauversuche mit 12 Zuckerrübensorten beschreibt A. Cserhati (Österr. Zucker. 1907, 809), H. Briem (das. S. 803) die Bedeutung der richtigen Saattiefe beim Rübenbau.

Studien über mehrjährige Zuckerrüben von F. Strohmer, H. Briem und A. Stift (Österr. Zucker. 1907, 862), desgl. (das. S. 220) den Nährstoffverbrauch der Zuckerrübe im ersten Wachstumsjahre. Darnach berechnet sich das Nährstoffbedürfnis für die Produktion von 100 hk Rübenwurzeltrockensubstanz entsprechend 400 hk frischer Rübenwurzeln mit 125,9 k Stickstoff, 36,1 k Phosphorsäure und 118,3 k Kali; dagegen berechnet Hoffmann: 156,9 k Stickstoff, 71,4 k Phosphorsäure und 145,7 k Kali.

Die Längsstreckung des Rübenkeimlings bespricht H. Briem (Österr. Zucker. 1907, 631), desgl. früh- und spätreifende Zuckerrübensorten (Centr. Zucker. 1907, 1275). Nach entsprechenden Versuchen von Schneidewind (das. S. 1360) geben die spätreifenden Sorten nicht mehr Zucker als die frühreifenden.

Die Züchtung schoßfreier Rüben bespricht P. Schubart (Centr. Zucker. 1907, 144).

Die Abblattung der Zuckerrübe vermindert nach H. Briem (Centr. Zucker. 1907, 13) die Zuckerbildung. — Nach K. Andrlik und J. Urban (Z. Böhmen 31, 709) hatte ein frühes und starkes Abblatten (70 Proz.) anfangs Juli eine um 36 Proz. geringere Ernte von Wurzeln im Gefolge; Zucker um 35 Proz., Trockensubstanz um 34 Proz. weniger. Der Zuckergehalt der Wurzeln war nur um 0,25 Proz. geringer als bei den unbeschädigten Rübenpflanzen.

Den Nährstoffverbrauch bei Mutterrüben und Setzlingen besprechen K. Andrlik, J. Urban und V. Stanek (Z. Böhmen 31, 339; 32, 1).

Kohlenhydratstoffwechsel der Zuckerrübe. Nach S. Strakosch (Z. Zucker. 1907, 1057) bildet sich die Dextrose im Mesophyll der gesamten Blattfläche. Das Mesophyll der Blattfläche enthält keine andere Zuckerart als diese. Der Auswanderung der Dextrose in die Nerven folgt sekundär das Auftreten der Lävulose daselbst. — Der Rohrzucker bildet sich später als die beiden Monosaccharide und ebenso wie die Lävulose in den Blattnerven. — Die Bildung der autoch-

thonen Stärke im Chlorophyllkorn setzt später als die Bildung des Rohrzuckers aus seinen Komponenten und erst bei einer gewissen Anhäufung von Kohlenhydraten im Mesophyll ein. Es ergaben sich Anhaltspunkte dafür, daß der Rohrzucker im Rübenblatte als Endprodukt anzusehen ist und als solcher in die Wurzel wandert. — Die Umwandlung der Monosaccharide des Blattes in Rohrzucker ist an das Licht gebunden und hört auf, wenn das Blatt verdunkelt wird.

Die Düngung mit Chilesalpeter bespricht Krüger (Z. Zucker. 1907, 798), ferner H. Roemer und G. Wimmer (das. S. 1) sehr ausführlich die Bedeutung der an der Zuckerrübenpflanze durch verschiedene Düngung hervorgerufenen äußeren Erscheinungen für die Beurteilung der Rüben und die Düngebedürftigkeit des Bodens, — Herzfeld (das. S. 764) den Einfluß der Ernährung auf die Beschaffenheit der Rüben.

Der schädliche Stickstoff in der Rübe. Nach Versuchen von K. Andrlik (Z. Böhmen 31, 277) beeinflußte am intensivsten die Anhäufung schädlichen Stickstoffs in der Wurzel Regenmangel und abnorme Trockenheit; in diesen Fällen ist die Menge des schädlichen Stickstoffes zwei- bis dreimal größer als unter normalen Verhältnissen. Einseitige Stickstoffdüngung, sei es mit Salpeter, sei es in Ammoniak- und Aminform, bewirkt eine merklich höhere Häufung schädlichen Stickstoffes in der Wurzel. Eine kräftige Salpeterdüngung bis zu 11 hk auf 1 ha läßt sich in ihren schädlichen Wirkungen durch ausgiebige Mitverwendung von Kali und Superphosphat bis zu einem gewissen Grade, jedoch nicht vollständig, paralysieren.

Rübenkrankheiten in Deutschland bespricht M. Hollrung (Z. Zucker. 1907, 519), O. Fallada (Österr. Zucker. 1907, 3) die Schädiger und Krankheiten der Zuckerrübe, desgl. (das. S. 621) die Albicatio der Zuckerrüben.

Gürtelschorf der Zuckerrübe ist nach Stift (Blätter Rübenbau 14, 151) Wurzelbrand der ausgewachsenen Rübe. — Den Pustelschorf der Rübe untersuchte F. C. v. Faber (Arb. Biolog. Anst. 5, 342).

Phoma betae und deren Einfluß auf den Fabrikbetrieb bespricht F. Mares (Z. Böhmen 31, 497).

Saftgewinnung. Wäsche für Zuckerrüben von H. Hoppe (D. R. P. Nr. 179 543); Steinfänger an Rübenwäschen der Bromberger Maschinenbauanstalt (D. R. P. Nr. 179 039) und O. Urbach (D. R. P. Nr. 190 437).

Vorrichtung zur Zuführung von Desinfektionsmitteln in die Schneidmaschine für Zuckerrüben von A. Müller (D. R. P. Nr. 179 861) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Zuführungsvorrichtung für das Desinfektionsmittel von einer für

die Menge der Rüben maßgebenden Betriebsvorrichtung (Rübenelevator, Rübenwage, Schnitzelmaschine u. s. w.) aus in der Weise gesteuert wird, daß die Menge des in die Schneidmaschine gelangenden Desinfektionsstoffes in einem bestimmten Verhältnis zur Rübenmenge steht.

Diffuseur mit Einrichtung zu seiner mechanischen Entleerung von F. v. Klaudy (D. R. P. Nr. 186 201) ist gekennzeichnet durch ein drehbares Bodensieb *a* (Fig. 4) und einen darüber radial angeordneten festen Abstreifer *k*.

Diffuseureinsatz zum Verhindern zu starken Druckes auf die Siebe von F. Closs (D. R. P. Nr. 180 769) ist gekennzeichnet durch eine oder mehrere durchbrochene beliebig geformte Platten, Ringe o. dgl., welche, am geeignetsten zentrisch, mittels beliebiger Vorrichtung kippbar festgehalten sind.

Vorrichtung zur Wiederbenutzung der Diffusionsabwässer. Nach C. Pfeiffer und H. Bergreen (D. R. P. Nr. 183 966) soll beim Einmaischen nicht erst, wie nach Pat. 147 443 (J. 1904, 229) Preßwasser, dann im Bedarfsfalle Preßwasser mit Druckwasser und schließlich reines Druckwasser der Batterie zugeführt werden, sondern erst Preßwasser und nach dessen Erschöpfung Druckwasser. Ebenso soll beim Abdrücken erst nach Verbrauch des früheren Druckwassers die Zuführung von Frischwasser eintreten. Außer dem Preßwasser-

Fig. 4.

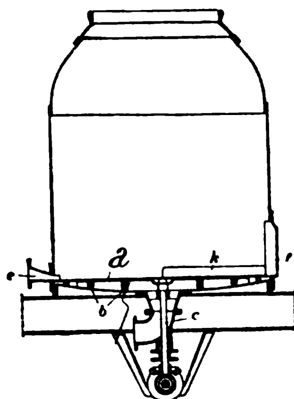
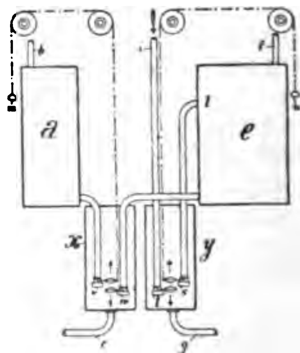


Fig. 5.



behälter *a* (Fig. 5) und dem Druckwasserbehälter *e* des Hauptpatentes sind noch zwei Behälter *x* und *y* so angeordnet, daß die Behälter *a* und *e* in den Behälter *x* entleert werden können, während in den Behälter *y* ein Ablauf vom Behälter *e* und die Frischwasserleitung *i* münden. Die Leitung *c*, durch die das Speisen der Diffusion mit dem zur Saftbildung dienenden Wasser (Einmaischwasser) geschieht, geht

vom Behälter x aus, während das Wasser zum Abdrücken aus dem Behälter y durch das Rohr g entnommen wird. Die in die Behälter x und y mündenden Zuführungsröhren sind mit Absperrvorrichtungen beliebiger Art versehen. Ist z. B. beim Einmaischen der durch die Leitung b dem Behälter a zugeführte und von diesem in den Behälter x gelaufene Vorrat an Preßwasser erschöpft, so wird die Absperrvorrichtung v der vom Behälter a herkommenden Leitung gesperrt und dafür die Absperrvorrichtung w der den Behälter e, der das Druckwasser durch die Leitung f empfängt, entleerenden Leitung geöffnet. Der Behälter x erhält also jetzt nur Druckwasser, während im Behälter a sich neues Preßwasser ansammeln kann. — In gleicher Weise wird das zum Abdrücken dienende Wasser durch die Leitung g aus dem Behälter y entnommen, wobei zunächst die Absperrvorrichtung s der aus dem Behälter e kommenden Leitung offen bleibt, bis die Ergänzung des Druckwassers durch Frischwasser eintreten soll. Dann wird die Absperrvorrichtung s geschlossen und dafür die Absperrvorrichtung t der Frischwasserleitung i geöffnet. Das Rohr g entnimmt dann also nur Frischwasser aus dem Gefäße y, während im Behälter e sich neues Druckwasser ansammeln kann. — Um ein selbstständiges Arbeiten der Absperrvorrichtungen herbeizuführen, kann man sie mit Schwimmern versehen, von denen beim Herabsinken die an den Absperrvorrichtungen v und s befindlichen ein Schließen, die an den Absperrvorrichtungen w und t ein Öffnen der Leitungen bewirken müssen. Man kann nach Belieben die beiden Schwimmer eines Gefäßes gleich hoch legen, so daß die Absperrung des einen Ventils zu gleicher Zeit wie das Öffnen des anderen erfolgt, oder man kann sie so verschieden hoch legen, daß sich beim Sinken der Flüssigkeit erst das eine Ventil (v oder s) schließt oder erst einen kleinen Zeitraum später das andere (w oder t) sich öffnet. — Damit man bei Beginn eines Arbeitsganges nach dem ersten Anheben der Ventile v und s diese nicht so lange in der geöffneten Stellung zu halten braucht, bis die Behälter x und y genügend gefüllt sind, um einen Auftrieb der Schwimmer herbeizuführen, können Anhebevorrichtungen angeordnet werden, die so eingerichtet sind, daß sie nach teilweisem Anheben der Schwimmer festgestellt werden, daß diese Befestigung aber sich von selbst wieder löst, sobald beim weiteren Steigen des Wasserspiegels die Schwimmer sich noch etwas weiter heben. Dies kann z. B. dadurch erreicht werden, daß man die Schwimmerventile vermittels Schnüre etwas anlüftet und diese Schnüre mit Ringen m und n an Stiften aufhängt, die nach vorn etwas geneigt sind. Bei dem weiteren Anheben der Schwimmer sinken dann die Ringe m und n und heben sich von den Stiften ab. In dem Behälter e ist noch folgende Einrichtung vorgesehen. Das in den Behälter x führende Abflußrohr beginnt am Boden des Behälters e, während das in den Behälter y mündende Abflußrohr weiter oben bei l abzweigt. Der Inhalt des Behälters e vom Boden bis zur Höhe l ist so bemessen, daß das in diesem Raume befindliche gebrauchte Druckwasser zusammen mit dem im Behälter a sich an-

sammelnden Preßwasser genügt, einen Diffuseur einzumaischen. Es kann also durch das Rohr bei *l* nur so viel gebrauchtes Druckwasser in den Behälter *y* fließen und von dort entnommen werden, daß im Behälter *e* immer eine genügende Menge Druckwasser zurückbleibt, die als Ergänzung des Preßwassers nur in den Behälter *x* abgelassen werden kann. Hierdurch wird vermieden, daß zum Einmaischen Druckwasser als Ergänzung des Preßwassers fehlt und etwa Frischwasser hierzu verwendet werden muß. (Vgl. J. 1906, 240.)

Zur Gewinnung konzentrierter Rübenrohsäfte wird nach C. Steffen (D. R. P. Nr. 179635) auf eine bestimmte Menge mittels Drucks bereits behandelter Rübenteile eine genügende Menge (z. B. etwa die vierfache Menge des Rübengewichtes) eines vorher gewonnenen und auf 60° oder bis zu seinem Siedepunkt (zweckmäßig 97°) erhitzten Preßsaftes oder Rübenrohsaftes einwirken gelassen, so daß eine Temperaturerhöhung des Rübenmaterials möglichst rasch eintritt, und zwar auf Temperaturen zwischen 60° bis 100° (zweckmäßig 80 bis 85°). Diese so behandelten Rübenteile mit dem Wärmesaft zusammen oder ganz, oder teilweise befreit von diesem, werden direkt oder nach weiterer Zerkleinerung in Preßvorrichtungen (Diffusions-Schnitzelpressen, Walzen-, Spindel-Pressen u. s. w.) geleitet, um hier in Preßsaft und trockensubstanzreicheren Preßrückstand zerlegt zu werden, wie dies der Fortsetzung des Verfahrens gemäß dem Hauptpatent (J. 1904, 233) entspricht. Der gewonnene Preßsaft wird wiederum auf die erforderliche Temperatur nach Maßgabe der zu erzielenden, vorher angegebenen Temperatur erhitzt und wiederholt auf neue Mengen vorgequetschter oder vorgepreßter, zum Teil vom Saft befreiter Rübenteile, übereinstimmend mit dem ersten Verfahrensvorgang und unter gleichen Bedingungen, wirken gelassen, bevor er zur Verarbeitung auf Zucker abgeführt wird. — Oder es werden die Rüben bereits in der Zerkleinerungsvorrichtung vor dem Zerkleinern mit den genügenden Mengen von auf 60° oder bis zu seinem Siedepunkt (zweckmäßig 97°) erhitztem, früher gewonnenem Preßsaft zusammengebracht und in dessen Gegenwart, also unter Bedeckung mit heißem Saft, zerkleinert, worauf das so im Wärmesaft zerkleinerte und auf Temperaturen zwischen 60 bis 100° (zweckmäßig 80 bis 85°) erhitzte Rübengut entweder mit dem Wärmesaft zusammen oder ganz, oder teilweise vorher abgetrennt von diesem in Preßvorrichtungen geleitet wird, um hier in Preßsaft und Preßrückstand zerlegt zu werden. Der gewonnene Preßsaft gelangt auch hier neuerdings, auf die angegebene Temperatur erhitzt, auf frische Rüben vor deren Zerkleinerung im Sinne des beschriebenen Verfahrens zur Einwirkung, bevor er zur Verarbeitung auf Zucker abgeführt wird (vgl. J. 1906, 243).

Das Saftgewinnungsverfahren nach Hyross-Rak (J. 1903, 329) in der Zuckerfabrik Böhm.-Brod untersuchten F. Strohmer und O. Fallada (Österr. Zucker. 1907, 358). Die Hauptergebnisse von 2 Versuchsreihen waren:

	Frische Schnitte		Ausgelaugte Schnitte		Frische Schnitte		Ausgelaugte Schnitte	
	In der ursprünglichen Substanz				In der sandfreien Trockensubstanz			
	I	II	I	II	I	II	I	II
Wasser	77,33	77,60	78,44	79,96	—	—	—	—
Eiweiß	0,77	0,80	1,57	1,45	3,43	3,61	7,39	7,37
Nichteiweißartige Stickstoffsubstanz	0,42	0,33	0,27	0,17	1,87	1,49	1,27	0,86
Rohfett (Ätherextrakt)	0,04	0,10	0,06	0,05	0,18	0,45	0,28	0,25
Zucker	16,40	16,60	4,80	4,50	73,12	74,80	22,60	22,86
Stickstofffreie Extraktivstoffe	2,59	1,60	9,38	9,32	11,55	7,21	44,16	47,36
Rohfaser	1,59	1,88	4,12	3,39	7,09	8,47	19,36	17,23
Carbonat-Asche	0,62	0,88	1,05	0,80	2,76	3,97	4,94	4,07
Sand	0,24	0,21	0,31	0,36	—	—	—	—

Diffusionssäfte	Versuchsreihe I			Versuchsreihe II		
Nummer der Einzelprobe	1	2	3	1	2	3
Scheinbare Trockensubstanz (°Bg.)	17,3	18,0	18,4	17,6	17,7	17,5
Scheinbare Reinheit	88,9	89,7	87,5	90,0	88,4	86,4
Wirkliche Trockensubstanz	16,96	17,82	18,03	17,45	17,46	17,27
Wirkliche Reinheit	90,7	90,6	89,3	90,8	89,6	87,6
	Zusammensetzung des Saftes in Prozenten					
Wasser	83,04	82,18	81,97	82,55	82,54	82,73
Zucker	15,38	16,14	16,10	15,85	15,64	15,12
Organischer Nichtzucker	1,09	1,20	1,48	1,18	1,37	1,75
Carbonat-Asche	0,49	0,48	0,45	0,42	0,45	0,40
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Schädlicher Stickstoff	0,069			0,075		
Amid und Ammoniakstickstoff	0,018			0,020		

Dasselbe Verfahren empfiehlt A. Stift (D. Zucker. 1907, 57) und J. v. Hyross (Z. Böhmen 31, 600 u. 660) als vorteilhaft, besonders für Fabriken, welche Schwierigkeiten mit dem Abwasser haben.

Die ununterbrochene Diffusion nach Hyross-Rak untersuchten auch K. Andrlik, V. Stanek und J. Urban (Z. Böhmen 31, 284). Vergleichende Analysen ergaben: siehe Tabelle S. 224.

Die Köhlersche Schnelldiffusion empfiehlt Ruhnke (D. Zucker. 1907, 1016). Köhler wärmt den Saft durch Benutzung von 3 oder mehr Calorisatoren gleich auf 86° und darüber an, schickt durch Wegdrücken in der Einmaischeinrichtung nur den kalten Saft weg, der zuerst 10 bis 15, am Schluß etwa 50° hat.

	Hyross-Rak			Gewöhnliche Diffusion		
	frische Schnitte	ausgelaugte Schnitte	Diffusions-Saft	frische Schnitte	ausgelaugte Schnitte	Diffusions-Saft
Trockensubstanz	23,30	19,04	17,45	23,50	6,62	16,60
Zucker	16,35	4,35	15,70	16,39	0,25	14,65
Rohasche	0,800	1,23	0,420	0,800	0,381	0,462
Gesamtstickstoff	0,239	0,264	0,119	0,218	0,095	0,108
Eiweißstickstoff	0,150	0,242	0,024	0,121	0,085	0,018
Schädlicher Stickstoff	0,072	0,010	0,074	0,072	0,005	0,071
Amid und Ammonstickstoff	0,017	0,012	0,021	0,020	0,005	0,019
Reduzierende Zucker	0,090	—	0,110	0,090	—	0,098
K_2O	0,214	0,165	0,167	0,215	0,040	0,152
Na_2O	0,060	0,062	0,025	0,054	0,023	0,024
CaO	0,056	0,142	0,018	0,064	0,074	0,005
MgO	0,064	0,085	0,044	0,067	0,027	0,036
$(Fe, Al)_2O_3$	0,045	0,037	0,033	0,023	0,015	0,015
P_2O_5	0,072	0,052	0,066	0,076	0,013	0,062
SO_3	0,036	0,034	0,026	0,032	0,015	0,030
Reinheit	—	—	90,0	—	—	88,2

Bericht der Kommission des Vereins der Deutschen Zuckerindustrie zur Prüfung des Steffenschen Brühverfahrens im Vergleich zum Diffusionsverfahren in der Zuckerfabrik Elsdorf (Z. Zucker. 1907, 146). Die gewaschenen Rüben werden für die Diffusion zu einer Chronoswage von Reuther & Reisert gehoben, welche auf 400 k-Wägungen normiert ist, und fallen darauf in 2 Schnitzelmaschinen mit horizontalen Schneidscheiben von 2 m Durchmesser. Ursprünglich waren 2 Diffusionsbatterien mit je 10 Gefäßen vorhanden, seit der Einführung des Brühverfahrens sind dieselben jedoch zu einer Batterie vereinigt, so daß über 11 oder 12 Gefäße gearbeitet werden konnte. Die Entleerung ist seitlich, die Saftabführungsrohre sind unten im schwach konischen Boden angebracht, die Erwärmung erfolgt durch Injektion von 3- bis 4atm. Dampf in den Übersteiger, Calorisatoren sind nicht vorhanden. Der Rauminhalt eines Diffuseurs beträgt 47 hl, die normale Füllung 2650 k Rüben. Die ausgelaugten Schnitzel werden in der Regel nur mit Hilfe des Ausschußwassers nach einem Schnitzelsumpf gebracht und von dort mittels Schneckentransport durch zwei parallel arbeitende schräg nach oben liegende Transportpressen österreichischen Systems direkt in die Abfuhrwagen zum Versand befördert. Der Diffusionssaft passiert eine Fischer-Stiehlsche Meßtrommel, die den abgezogenen Saft je eines Diffuseurs in cbm an einem Zählwerk anzeigt. — Die Steffen-Anlage ist räumlich von der Diffusions-Anlage vollkommen getrennt, die Anordnung derselben ist aus Fig. 6 ersichtlich. Zur Verarbeitung der Rüben im Brühverfahren passieren dieselben eine automatische Chronoswage,

welche auf 500 k Gewicht normiert ist. Die Rüben fallen aus derselben in zwei abwechselnd arbeitende Schneidmaschinen mit liegender Schneidscheibe und glatten Messern, an welche sie durch eine Putschsche An-

Fig. 6.

Schema der Steffenschen Brühanlage, Zuckerfabrik Elsdorf.

drückvorrichtung gepreßt werden. Es werden Scheiben von durchschnittlich $1\frac{1}{2}$ mm Dicke erzielt, welche durch eine Auswurfvorrichtung in eine Schwemme (geschlossenes Rohr von 350 mm Durchmesser) geworfen werden, aus der sie mittels heißem Zirkulationsrohsaft in den Brühtrog geschwemmt werden. Der Raum unter den Schneidscheiben ist zum Teil offen und mit Saftbrüden von einer Temperatur von ungefähr 50° erfüllt. Der Brühtrog besteht aus drei Teilen. Der erste ist ein geschlossener liegender Cylinder, an dem einen Ende tritt der Schwemmsaft samt Schnitzeln ein, ein Rührwerk mischt die Füllung durch. Der zweite Teil ist gleichfalls ein liegender Cylinder, der sich direkt auf derselben Welle an den ersten Teil anschließt. Dieser Cylinder ist aus durchlochtem Blech hergestellt, wodurch der Saft von den Schnitzeln getrennt wird. Er ist in einem Saftkasten eingebaut. Der dritte Teil des Brühapparates ist ebenfalls cylindrisch, unter einem rechten Winkel zur Achse des ersten und zweiten Teiles und außerdem ansteigend gelagert. Dieser Körper besteht gleichfalls aus perforiertem Blech und ist inwendig mit einer Voll-Schnecke ausgestattet. Er ist in denselben Saftkasten wie Körper 2 eingebaut. In diesem Teil des Apparates werden die Schnitzel aus dem Saft gehoben und dadurch davon getrennt. Teil 3 des Apparates ist an seinem oberen Ende als Vorpresser ausgebildet, indem die Schnecke verstärkt ist. Von hier fallen die vorgepreßten Schnitte in eine zweite schräg ansteigende Transportschnecke, welche bei Siruprücknahme als Einmaischschnecke dient. Aus dieser Schnecke fallen die Schnitte in die Verteilungsschnecke über den 5 Bromberger Pressen. Die abgepreßten Schnitzel werden durch eine Sammelschnecke und darauf einen Rechentransporteur von 70 mm Rechenabstand nach der Büttner & Meyerschen Schnitzeltrocknung befördert. Diese ist mit Oberfeuerung versehen und enthält neun Wender. Die getrockneten Zuckerschnitzel passieren eine Kühltrommel, durch welche kalte Luft gesaugt wird, außerdem wird der Staub hier durch Dampfeinblasen niedergeschlagen. Zur Kontrolle des Betriebes werden die Schnitzel automatisch durch eine Chronoswage gewogen. — Der abgepreßte Saft passiert einen Schaumzerstörer, nämlich einen stehenden Cylinder, der mit Dampf- und Wasserbrause armiert ist, in welchen für gewöhnlich, jedoch nicht während der Versuchsdauer, die Schlammabsüßwässer zugeführt werden. Aus diesem Schaumzerstörer gelangt der Preßsaft in einen cylinderischen, rotierenden Pülpefänger und aus diesem in ein Sammelgefäß. Die Pülpe wird ständig durch eine zwangsläufig arbeitende kleine Rotationspumpe in die Verteilungsschnecke über den Pressen zurückgeführt. Im Sammelgefäß mischt sich der Preßsaft mit dem übrigen Zirkulationssaft, mittels Zentrifugalpumpe wird er durch einen Schnellstromvorwärmer aus 4 Elementen von 217 qm Heizfläche, wovon $\frac{3}{4}$ Niederdruck, heizbar mit Brüden vom 1. Körper und Retourdampf, $\frac{1}{4}$ Hochdruckvorwärmer, heizbar mit Retourdampf und direktem Dampf sind. Man ist jedoch bislang ganz und gar ohne den Hochdruckvorwärmer ausgekommen. Die Elemente des Vorwärmers

sind schräg gelagert. — Der auf 92 bis 97° vorgewärmte Saft geht nun nach der Brühschwemme. Am Eintritt in die Schwemme befindet sich jedoch eine Abzweigung, durch welche der überschüssige Saft, nachdem er zunächst nochmals einen Pülpefänger passiert hat, zur Scheidung geführt wird. Die fernere Behandlung ist die nämliche wie die des Diffusionssaftes, mit dem der Brühsaft für gewöhnlich gemischt verarbeitet wird. Die 6- bis 7fache Menge Brühsaft auf Schnitzel wird zum Einbrühen verwendet, die Ausgleichstemperatur im Brühtrog schwankt zwischen 82 und 85°, die Schnitzel bleiben 3 Minuten im Brühtrog und die Zurücklegung des ganzen Weges bis zur vollendeten Abpressung dauert etwa 10 Minuten, wobei die Temperatur höchstens um 5 bis 6° sinkt. Der Zirkulationssaft geht aus dem unteren Teile des Kastens der Teile 2 und 3 des Brühapparates gemischt durch einen cylinderischen geschlossenen Sandfänger, darauf in ein offenes Überlaufgefäß, durch welches der Saftstand des Brühtroges reguliert wird und nun zurück in den Sammelkasten, in den der Preßsaft tritt, von da also mit letzterem zusammen wieder in den Vorwärmer. Der Beginn der Arbeit geschieht mit heißem Wasser, die Verdünnung gleichfalls damit, soweit das Absüßwasser nicht reicht. Während des Versuches ist jedoch auch hier nur mit frischem Wasser gearbeitet worden. Die ganze Brühanlage wird von 2 Elektromotoren, der eine von 60, der andere von 90 Pf. betrieben. An dem kleinen Motor hängen Rübentransporteur, Schneidemaschine, horizontaler Teil des Brühtroges und Zentrifugalpumpen und kleinere Antriebe, am größeren der hintere Teil des Brühtroges (Schnecke mit Vorpreßung), die 5 Pressen und der Transport der Schnitzel vor und hinter den Pressen bis zum Rechentransporteur. — Die Kommission faßt die Ergebnisse ihrer Arbeiten in den folgenden Schlußsätzen zusammen. 1. Der maschinelle Betrieb ging bei beiden Verfahren glatt von statten. Störungen, die längere Betriebsunterbrechungen veranlaßten, sind nicht vorgekommen, auch sonstige Ereignisse, die mit nennenswerten Zuckerverlusten verknüpft waren, sind nicht beobachtet worden. 2. Die Gewichtsbestimmungen des eingeführten Rohmaterials (der Rüben) auf beiden Chronoswagen und ebenso die Gewichtsbestimmungen des fertigen Endproduktes (des Dicksaftes) auf der besonders dazu aufgestellten Dezimalwage wurden als genügend sichere, jedenfalls zulässige Fehlergrenzen nicht überschreitende, allgemein anerkannt. 3. Das verarbeitete Rübenmaterial war bei beiden Verfahren kein gesundes. Die längere Zeit in großen offenen Haufenmieten, teilweise unter Dach gelagerten Rüben zeigten vielfach Trockenfäule, die oft bis zur Mitte der Rübe vorgeschritten war. Der in beiden Rohsäften (Diffusions- und Brühsaft) stets nachgewiesene Invertzucker rührt zumeist davon her. 4. Die Rüben, welche diffundiert wurden, enthielten 15,67 Proz. Zucker, die zum Brühverfahren benutzten nur 14,81 Proz. Zucker. Bei beiden Verfahren sind die Untersuchungen nach gleichen Methoden ausgeführt worden. 5. Die Rohsäfte wurden bei beiden Verfahren in ziemlich gleicher Konzentration gehalten. 6. Der

von der Kommission bestimmte Kalkzusatz (3,5 bez. 3 Proz. auf Rüben) ist sehr hoch. Die Saturationen verliefen bei beiden Verfahren völlig glatt. 7. Die Schlammpressenarbeit war bei beiden Verfahren anstandslos; speziell bei dem Brühverfahren waren die Pressen stets voll, die Kuchen fest und leicht auszulaugen. Die Alkalität der Säfte (Dünn- und Dicksaft) war stets normal. 8. Die Verdampfstationsarbeit war infolge der eingeschränkten Rübenverarbeitung verlangsamt, ging sonst aber gut. Die Beschaffenheit der Dicksäfte war wesentlich verschieden. — Der beim Diffusionsverfahren gewonnene Dicksaft schäumte stark, zeigte nur mäßig helle Farbe und war mit dem üblichen Rübengeruche und -geschmack behaftet. Der beim Brühverfahren gewonnene Dicksaft schäumte fast gar nicht, war wesentlich heller und hatte einen auffallend aromatischen Geruch und Geschmack. — Die Bilanz ergibt:

A. Diffusion.

Eingeführt durch die Rüben		15,67 Proz. Zucker
Nachgewiesener Zucker auf Rübe:		
im Dicksafte	14,90 Proz.	
in den ausgelaugten Schnitzeln	0,40 „	
im Ablaufwasser	0,08 „	
im Schlamme	0,10 „	15,48 Proz. Zucker

B. Brühverfahren.

Eingeführt durch die Rüben		14,81 Proz. Zucker
Nachgewiesener Zucker auf Rübe:		
im Dicksafte	12,55 Proz.	
in den getrockneten Schnitzeln	2,66 „	
im Schlamme	0.08 „	15.29 Proz. Zucker
Mehr nachgewiesen		0,48 Proz. Zucker

Das Brühverfahren ergab also 0,48 Proz. Zucker mehr, als durch die Rüben eingeführt ist. Das Plus von 0,48 Proz. Zucker bleibt hier unaufgeklärt und gibt den Ansporn zur Wiederholung derartiger Versuche. Es wäre durch wissenschaftliche Untersuchungen festzustellen, inwiefern die bisherigen Rübenuntersuchungsmethoden ungenügende und verbesserungsfähig sind. Es ist auch nicht ausgeschlossen, daß eine gewisse, schwer bestimmbare Differenz in der Bestimmung des eingeführten Zuckers auf den in dem Bericht Seite 6 Absatz 1 erwähnten Brüden zurückzuführen ist. Speziell zum Brühverfahren wird noch bemerkt: a) Die ursprünglich von der Kommission gestellten Bedingungen, den Zucker in den Rohsäften und abgepreßten Brühschnitzeln zu bestimmen statt in den Dicksäften und Zuckerschnitzeln, erwiesen sich als undurchführbar. b) Der Betrieb des Brühverfahrens (die Anlage in Elsdorf ist schön, leicht übersichtlich und zweckentsprechend hergestellt) macht einen fertigen und einnehmenden Eindruck. Die Saftbrüden, welche den Raum der Brühanlage zur Versuchszeit in lästiger Weise erfüllten, werden durch Entnebelungsanlagen zu beseitigen sein. c) Die Beseitigung der Pülpe, die erfahrungsgemäß bei der Schlammpressenarbeit sehr störend und auf die Beschaffenheit der Säfte sehr verschlech-

ternd wirken kann, war während der Versuchszeit sehr gut gelungen. d) Die zur Abpressung der gebrühten Rübenschnitte dienenden Pressen arbeiteten mit starkem Kraftverbrauch. aber sonst befriedigend. Die Trockensubstanz der abgepreßten Brühschnitte betrug 30 bis 33 Proz., der Zuckergehalt 9 bis 12 Proz. e) Die Trocknung der abgepreßten Zuckerschnitzel verlief in der Büttner & Meyerschen Anlage genau so wie anderwärts die Trocknung von ausgelaugten Rübenschnitzeln nach dem Diffusionsverfahren. Der hier gewonnene Prozentsatz = 9,67 Proz. Zuckerschnitzel auf Rüben und der Zuckergehalt der Zuckerschnitzel = 27,78 Proz. bei 86,28 Proz. Trockensubstanz sind verhältnismäßig niedrige, weil die Rübenschnitte etwas stärker als sonst entzuckert wurden. Bei der sonst üblichen Arbeit werden nach Angabe der Fabrik 10 bis 10,5 Proz. Zuckerschnitzel mit 30 bis 34 Proz. Zucker gewonnen. f) Der Gesamtkraftverbrauch in der Brühanlage ist ein sehr hoher. g) Nach Ansicht der Kommission ist bei der Ausbildung des Verfahrens in Anbetracht der verhältnismäßig kurzen Zeit seiner Existenz ganz Erhebliches geleistet worden, wofür die Kommission dem Erfinder und allen übrigen Beteiligten ihre Anerkennung ausspricht. (Berlin, den 19. Februar 1907.)

Auf die Besprechungen dieses Berichtes von E. O. v. Lippmann (D. Zucker. 1907, 338), L. Pellet (das. S. 287 u. 364), C. v. Scheidt (Centr. Zucker. 1907, 732 u. 786), J. Schnell (das. S. 652 u. 759), Herzfeld (Z. Zucker. 1907, 821) und F. Pfeiffer (das. S. 845), Zscheye (das. S. 828) sei verwiesen.

Versuche des Instituts für Zuckerindustrie in Elsdorf im Oktober 1907 ergaben nach A. Herzfeld (Z. Zucker. 1907, 1110), daß bei Anwendung der im Kommissionsbericht vorgeschriebenen Probenahme für die Rübenscheiben an der Scheibenmaschine richtige Durchschnittszahlen erhalten werden. Der behauptete den Zuckergehalt deprimierende Einfluß des Brüdens ist dabei nicht vorhanden. Es kann nur bei ganz fehlerhafter Probenahme zutreffen, die aber gerade durch die Vorschriften der Kommission verhindert wurde. Die Resultate der kalten Methode Sachs-Le Docte bleiben hinter denen der heißen Digestion Pellet durchschnittlich zurück.

Rückführung der Diffusionsabwässer in die Diffusion. Nach Versuchen von H. Claassen (Z. Zucker. 1907, 525) werden bei der Rückführung der heißen Abwässer größere Mengen Nichtzucker, die bei der üblichen Arbeit in Lösung gehen, unlöslich oder schwer löslich gemacht. Man kann daher die ausgelaugten Schnitzel der neuen Arbeitsweise stark abpressen, ohne daß man zu befürchten hat, daß größere Mengen Nichtzucker, also unreinere Preßwässer in die Batterie zurückgeführt werden oder daß wertvolle Nichtzucker-Nährstoffe den Preßlingen entzogen werden. (Vgl. J. 1906, 240.)

Dunkelfärbung der Rübensäfte. Nach M. Gonnermann (Z. Zucker. 1907, 1069) wird diese Färbung hauptsächlich durch Brenzcatechin veranlaßt; es bildet sich aus dem Tyrosin unter Mitwirkung

von dem Enzym Tyrosinase Brenzcatechin, welches dann mit Ferrosalzen und Luftsauerstoff die Färbung auftreten läßt.

Die Dunkelfärbung des Rübensaftes ist nach E. Schulze (Z. physiol. 1907, 508) auf einen Gehalt an Tyrosin und an Homogentisinsäure nicht zurückzuführen. Diese Schlußfolgerung ist jedoch nicht unvereinbar mit der Annahme, daß in einem Rübensafte, der reicher an Tyrosin ist als der vom Verfasser untersuchte, diese Aminosäure und ihre Umwandlungsprodukte an dem Dunkelwerden des Saftes einen gewissen Anteil nehmen können. Es ist ja möglich, daß letztere Erscheinung nicht durch einen Saftbestandteil, sondern durch mehrere im Safte nebeneinander vorhandene Stoffe verursacht wird.

Peroxydasen in der Zuckerrübe wurden von A. Ernest und H. Berger (Ber. deutsch. 1907, 4671) nachgewiesen.

Raffinose in der diesjährigen Rübe bespricht H. Briem (Centr. Zucker. 1907, 229). — Nach M. Gonnermann (das. S. 508) kann umgekehrt wie das Emulsin Raffinose in Saccharose umwandelt, in den Rübensäften ein Enzym periodisch sich finden, welches reduzierenden Zucker (Dextrose) in Raffinose überführt.

An ausgelaugten, unabgepreßten Schnitzeln werden nach H. Zscheye (D. Zucker. 1907, 578) mehr als 100 Proz. vom Gewichte der grünen Schnitzel, bez. der verarbeiteten Rüben, gewonnen, bei den Versuchen 108,9 Proz.

Vorrichtung zum Abpressen von Rübenschnitzeln, bei welcher die Bewegung der Preßflächen absatzweise erfolgt, von W. Greiner und C. Stahl (D. R. P. Nr. 190 612) ist dadurch gekennzeichnet, daß die unterbrochene Bewegung der Preßflächen derart schrittweise erfolgt, daß das Preßgut abwechselnd von zwei Seiten kurzen, ruckweisen Verschiebungen ausgesetzt und dadurch ineinandergedrängt und verdichtet wird.

Schnitzelpresse der Maschinenfabrik Grevenbroich (D. R. P. Nr. 185 654).

Verfahren zum Trocknen von Rübenschnitzeln und ähnlichen Stoffen in mehreren Trockenstationen durch indirekte Beheizung mit Dampf von W. Greiner (D. R. P. Nr. 188 950) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Erwärmung jeder Trockenstation, mit Ausnahme der durch ein besonderes Mittel beheizten ersten Station, durch den Abdampf der vorhergehenden Station erfolgt und dabei in den einzelnen Trockenräumen eine der Temperatur des auf sie wirkenden Heizmittels entsprechende Druckverminderung erzeugt wird.

Verfahren zur Förderung des Entsaftens oder Entwässerns von Pflanzenstoffen, insbesondere von Rübenschnitzeln, durch Pressen, von P. Rassmus (D. R. P. Nr. 179 040), ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Pflanzenstoffe vor oder während der Pressung mit Kohlensäure in Berührung bringt.

Vorrichtung zum Trocknen von Pflanzenstoffen, wie Rübenschnitzel u. dgl., bei der das Gut durch eine geheizte

Mulde oder Trommel wandert, von P. Rassmus (D. R. P. Nr. 182 811), ist dadurch gekennzeichnet, daß die Mulde oder Trommel nur derart an einzelnen Stellen mit Luftöffnungen oder sonstigen Durchströmungsvorrichtungen versehen ist, daß das wandernde Gut abwechselnd einem Schwitz- und einem Verdunstungsvorgange ausgesetzt wird.

Fütterungsversuche mit Trockenschnitzeln und mit Zuckerschnitzeln nach Steffen von Gerlach (D. Zucker. 1907, 109) ergaben für 100 k Zuckerschnitzel einen Wert von höchstens 9 Mark. — F. Honcamp (Landw. Vers. 65, 381) empfiehlt dieselben als Futtermittel.

Trockenschnitte aus stark gefrorenen Rüben sind nach O. Fallada (Österr. Zucker. 1907, 627) ebenso gut als aus nicht gefrorenen.

Die Abfälle der Zuckerindustrie, besonders die Trockenschnitzel bespricht A. Stift (Österr. Zucker. 1907, 714).

Safteinigung. Verfahren zur Reinigung von heißgemachtem Zuckerrohsaft mit Kalk und Kieselgur von R. Stutzer (D. R. P. Nr. 185 655) ist gekennzeichnet durch die nicht umkehrbare Reihenfolge der Benutzung von Kieselgur und Kalk derart, daß man zwecks vollkommener Fällung der Eiweißstoffe und Erzielung eines filtrationsfähigen Saftes dem heißen Rohsaft zuerst rohe, unausgewaschene und ungeglühte Kieselgur zusetzt, gut durchrührt und dann ohne vorherige Filtration Kalk zugibt. — Man setzt dem auf etwa 85° erwärmten Rohsaft eine geringe Menge (0,05 bis 0,25 Proz.) rohe unausgewaschene und ungeglühte Kieselgur zu und rührt etwa 5 Minuten damit, setzt darauf $^1/_2$ bis 1 Proz. Kalk zu und rührt weiter, bis sich der Kalk völlig gelöscht hat. Bei Verwendung von Kalkmilch ist ein weiteres Rühren nicht erforderlich. Es bildet sich dann im Saft sofort ein rasch zu Boden sinkender, flockiger, hellgrauer Niederschlag mit Natronlauge und setzt man nach vorheriger Filtration etwas Säure zu, so scheidet sich das Eiweiß in Flocken ab. Man kann nun den Saft entweder durch Filterpressen schicken und den reinen Saft aussaturieren, oder man saturiert den Saft ohne vorherige Filtration bis 0,08 bis 0,10 Alk., wie das in einzelnen Fabriken üblich ist, und behandelt ihn dann in gewohnter Weise weiter.

Heitsch (Z. Zucker. 1907, 401) hat früher in der Trockenscheidung 2,5 Proz. Kalk auf Rüben berechnet verwendet und ging damit zunächst auf $1^3/_4$ Proz. herunter unter gleichzeitiger Anwendung von 0,05 bis 0,06 Proz. Kieselgur ebenfalls auf Rüben berechnet. Eine bemerkenswerte Veränderung der Säfte in ihrem Aussehen und ihrer Zusammensetzung trat hierbei nicht ein, auch dann nicht, als die Kalkgabe auf $1^1/_2$ Proz. ermäßigt wurde. Die bei dieser Säftebehandlung gewonnenen Füllmassen blieben ihrer Zusammensetzung nach ebenfalls annähernd dieselben, wie bei der reinen Kalkarbeit.

Verfahren zur andauernden Saturation von Zuckersaft von A. Pagniez (D. R. P. Nr. 180620) ist dadurch gekennzeichnet, daß das Gas in einem mit einem offenen Saftgefäß kommuni-

zierenden Rohr in den Saft unter geringem Druck von unten eingeleitet, die hierbei entstehende emulgierte Flüssigkeit in dem Rohr hochgeführt und sodann einem Absatzgefäß zugeleitet wird.

Apparat zur ununterbrochenen Saturation von Flüssigkeiten mittels Gasen von R. Quarez (Österr. Pat. 26 659) ist gekennzeichnet durch ein, in einem oben mit Abzug versehenen Kessel aufrecht angeordnetes, oben geschlossenes und unten offenes Rohr, welches mit Einschnürungen o. dgl. versehen ist und an dessen oberem Ende die Zuflußöffnungen für das Gas und die zu behandelnde Flüssigkeit sowie eine durchlochte Platte für die Zerteilung der Flüssigkeit zu Tropfen vorgesehen ist, zum Zwecke, das Gas mit der fallenden Flüssigkeit innig zu vermischen, das Gemisch durch die Wirkung des Gasdruckes in den Kessel überzuführen und in diesem eine langdauernde Berührung zwischen dem Gas und der Flüssigkeit aufrecht zu erhalten sowie die Abscheidung des Gasüberschusses herbeizuführen. (Österr. Zucker. 1907, 45).

Reinigung des Zuckersaftes mit Kalk und Kohlensäure. W. Daude (Z. Zucker. 1907, 530) bespricht die verschiedenen vorgeschlagenen Apparate.

Kontinuierliche Saturation. Nach H. Koran (Z. Böhmen 31, 521) gelangt der in den Schnellstrom-Anwärmern auf 80° angewärmte Saft in den ersten Mischer und bekommt hier nach Abzug eines jeden Diffusionsmeßgefäßes die nötige Menge Kalkmilch, also soviel als dem wirklichen Gewicht der Rübe eines Diffuseurs entspricht. Der Saft gelangt dann von oben in den zweiten und dritten Mischer und aus diesem wieder von oben in der Höhe von 1,65 m in den ersten Saturateur, sinkt hier zu Boden, tritt in den zweiten Saturateur in der Höhe von 1,5 m und steigt vom Boden desselben in den dritten in der Höhe von 1,35 m. Aus dem dritten gelangt der Saft vom Boden aus zur Schlammpumpe. Das Saturationsgas strömt in jedem Gefäß gegen den Luftstrom und ist das Kohlensäureventil im ersten Gefäß fast ganz, im zweiten zur Hälfte und im dritten nur je nach Bedarf zur Einhaltung der gleichen Alkalität geöffnet. Das Zuwärmen des Saftes geschieht nur im dritten Gefäße. Durch das Abflußventil zur Schlammpumpe regelt der Saturant die Höhe des Saftes im letzten Gefäß derart, daß der Saft immer bis zum Probierhahn hinaufreicht. Die zweiten drei Saturateure von den bestehenden sechs wurden in der gleichen Art zu einer Reservebatterie verbunden.

Filterpresse mit Vorrichtung zum Nachpressen der Kuchen von A. L. G. Dehne (D. R. P. Nr. 189 827) ist dadurch gekennzeichnet, daß die zum Nachpressen der Kuchen dienenden Membranen unter Wahrung der erforderlichen Abflußhohlräume mit Filterstoff belegt und ein besonderer Ablauf für das durch diesen Filterstoff dringende Filtrat vorgesehen ist, zum Zwecke, auf beiden Seiten der Filterkammer gleichmäßig filtrieren zu können.

Scheideschlamm verschiedener Fabriken untersuchte W. Gabel (Z. Zucker. 1907, 989):

	Wasser Proz.	Gehalt auf Trockensubstanz berechnet N Proz.	P_2O_5 Proz.	K_2O Proz.	Na_2O Proz.
1.	46,92	0,48	1,68	0,087	0,045
2.	49,85	0,48	1,70	0,038	0,056
3.	21,25	0,32	1,19	0,101	0,057
4.	31,98	0,30	1,40	0,110	0,068

Verhalten der Raffinose bei der Scheidung. Nach M. Zuew (Centr. Zucker 1907, 319) bildet sich bei der Wirkung von Calciumoxyd auf die Raffinose in wässerigen Lösungen beim Erwärmen sehr wenig Calciumraffinosat, welches im heißen Wasser sehr schwer löslich ist. Daraus folgt, daß Minimum 1 Proz. und Maximum 3 Proz. Raffinose bei der Scheidung gefällt werden. Somit muß man die Ansicht, daß ein Teil der Raffinose bei der Scheidung gefällt wird, entsprechend berichtigen. Angenommen, daß in der Rübe 0,05 Proz. Raffinose vorhanden waren und daß man auf 100 Teile der Rübe ebensoviel Teile des geschiedenen Saftes erhält, findet man den Verlust an Raffinose bei der Scheidung = 0,0015 Proz. Außerdem ist zweifellos, daß bei der Wirkung des Kalkes auf die Raffinose in wässerigen Lösungen beim Erwärmen sich ein Calciumraffinosat bildet, welches im Wasser sehr leicht lösbar ist.

Reinigung der Zuckersäfte mit Aluminatsilikaten. Nach R. Gans (Z. Zucker. 1907, 206) filtriert man die bei der Regeneration der Zeolithe erhaltenen Laugen von Chlorkalium und -natrium durch einen Ammoniumzeolith. Das Kali wird zum größten, das Natron zum kleineren Teile aufgenommen. Wenn das Zeolith gesättigt ist, wäscht man mit Wasser nach, wodurch alle Säuren der Melasse entfernt werden. Im Filtrat hat man eine Lösung in der Hauptsache von Chloriden des Ammoniums, Natriums und Calciums neben Spuren von Kalium. Um aus diesem das Ammonium wieder zu gewinnen, destilliert man es mit Kalk und leitet zugleich in das Destillat die Kohlensäure ein, welche man beim Brennen des Calciumcarbonats zur Herstellung von Ätzkalk erhält. — Aus dem Kaliumnatriumsilikat, welches auch etwas Calcium gebunden enthält, wäscht man die Basen vermittels Ammoniumcarbonatlösung aus, wobei Kalium-, Natrium-, Ammonium- und Calciumcarbonat in das Filtrat übergehen und wieder ein Ammoniumzeolith entsteht. Aus dem Filtrat gewinnt man das Kaliumnatriumcarbonat durch Abdestillieren des Ammoniumcarbonats, Abfiltration des entstandenen Calciumcarbonatniederschlages und Eindampfen sofort in reiner Form. Von dem entstandenen Ammoniumaluminatsilikat läßt man wieder neue Kalinatronmengen aufnehmen, welche man wieder mit Ammoniumcarbonat auswäscht u. s. w.

Die technische Verwendung der künstlichen Zeolithe, „Permutite" nach Gans bespricht A. Feldhoff (Centr. Zucker. 1907, 1307). Mit Permutit kann man leicht Kalk, Eisen und Mangan aus Wasser abscheiden. Aus Zuckersäften wurden organische Basen nicht entfernt. Im Laboratorium der Firma J. D. Riedel hat

Massaciu eine Reihe der in der Melasse vorhandenen Stickstoffverbindungen in vorschriftsmäßiger Weise über Permutite filtriert und konnte niemals eine Stickstoffabnahme entdecken. Er behandelte in dieser Weise Betain, Betainchlorhydrat, Glykokoll, Alanin, Asparaginsaures Natrium, Grünsirup und Melasse. Das Betainchlorhydrat zersetzte sich in Betain und freie Salzsäure, die den Permutiten Kalk entzog. — **A. Rümpler** (das. S. 172) macht Bemerkungen dazu.

Die Behandlung von Zuckersäften mit Calciumaluminatsilikaten, besonders mit Calciumpermutit, untersuchte **H. Claassen** (Z. Zucker. 1907, 931). Füllmasse oder Melasse wurde mit Wasser verdünnt, dann die eine Hälfte über Permutit, die andere durch Papier filtriert, worauf die Lösungen eingedampft wurden. Es wurden in dieser Weise also zwei bis auf die verschiedene Filtration ganz gleichartige und gleichartig behandelte Massen hergestellt, dann untersucht:

Analyse der eingedickten Füllmasselösungen:

	durch Papier filtriert	über Permutit filtriert
Polarisation	76,4 Proz.	65,2 Proz.
Wasser	15,3 „	27,9 „
Asche (Carbonat)	3,10 „	2,13 „
„ (Sulfat)	(3,21) „	(2,45) „
Organischer Nichtzucker	5,20 „	4,81 „
Wahre Reinheit	90,2 „	90,4 „
Kalk (gewichtsanalytisch)	0,19 „	0,66 „
Alkalität	0,02 „	0,006 „
Auf 100 Trockensubstanz:		
Polarisation	90,2 Proz.	90,4 Proz.
Asche (Carbonat)	3,66 „	2,95 „
Organischer Nichtzucker	6,14 „	6,67 „
Kalk	0,22 „	0,91 „
Calciumcarbonat	0,39 „	1,63 „

Analyse der eingedickten Melasselösungen:

	durch Papier filtriert	über Permutit filtriert I	über Permutit filtriert II
Polarisation direkt	52,5 Proz.	50,0 Proz.	51,3 Proz.
„ durch Inversion	51,5 „	49,1 „	—
Wasser	14,8 „	19,7 „	17,9 „
Asche (Carbonat)	10,94 „	9,59 „	9,76 „
„ (Sulfat)	(12,14) „	(10,74) „	—
Organischer Nichtzucker	21,76 „	20,71 „	21,04 „
Wahre Reinheit	61,6 „	62,3 „	62,5 „
Kalk (gewichtsanalytisch)	0,89 „	2,43 „	2,60 „
„ (titrimetrisch durch Seifenlösung)	(0,39) „	(1,14) „	—
Alkalität	0,10 „	0,08 „	—
Auf 100 Trockensubstanz:			
Zucker	61,6 Proz.	62,3 Proz.	62,5 Proz.
Asche (Carbonat)	12,84 „	11,94 „	11,89 „
Organischer Nichtzucker	25,54 „	25,79 „	25,63 „
Kalk	1,04 „	3,03 „	3,17 „
Calciumcarbonat	1,86 „	5,41 „	5,66 „

Somit ist nur ein Teil der Alkalisalze in Kalksalze übergeführt. Die Reinheit der über Permutit filtrierten Lösungen hat etwas zugenommen, bei der Füllmasse um 0,2, bei den Melassen um 0,7 und 0,9. Diese Zunahme der Reinheit ist aber nicht auf die Ausscheidung von Nichtzuckerstoffen zurückzuführen, sondern auf den Ersatz der Alkalien durch Kalk, da 1 Teil Kalk 1,68 Teile Kali und 1,11 Teile Natron ersetzt und dementsprechend das Gewicht der Asche abnimmt. Infolgedessen hat auch nur der Aschengehalt der filtrierten Lösungen abgenommen und nicht der Gehalt an organischen Nichtzuckerbestandteilen. Eine Aufbesserung der Farbe fand nicht statt. — Die kalksalzreichen Sirupe, welche durch die Filtration der Melassen über das Silikat erhalten werden, haben eine viel größere Viscosität als die ursprünglichen, kalkarmen Melassen, besonders bei niedrigeren Temperaturen. Die Verkochung der kalksalzreichen Säfte und Sirupe wird durch starke Schaumbildung sehr erschwert und die Eindampfung hört bei einem verhältnismäßig hohen Wassergehalt auf. Die Säfte und Sirupe zeigen also in hohem Grade das Schwerkochen. In den kalksalzhaltigen Sirupen ist die Löslichkeit des Zuckers erheblich geringer als in den ursprünglichen kalkarmen Melassen oder Sirupen; während bei den letzteren die Löslichkeit des Zuckers mit der steigenden Temperatur viel stärker steigt, als in reinen Zuckerlösungen, ist eine solche Steigerung der Löslichkeitskoeffizienten mit der Temperatur bei den kalksalzreichen Sirupen nur in geringem Grade zu beobachten. Infolge dieser geringen Löslichkeit des Zuckers in den kalksalzreichen Sirupen ist der Wassergehalt während des Verkochens und Kristallisierens höher zu halten, insbesondere ist eine stärkere Übersättigung bei niederen Temperaturen zu vermeiden, da die dann auftretende hohe Viscosität die Kristallisation hindert. Da die Löslichkeit des Zuckers in kalksalzreichen Sirupen mit der Temperatur nur wenig stärker steigt, als in reinen Zuckerlösungen, und ihre Viscosität mit steigender Temperatur sehr viel stärker abnimmt als die gewöhnlicher Sirupe, so kristallisieren kalksalzreiche Sirupe am besten und schnellsten bei höheren Temperaturen aus. — Da die Reinheit der Säfte bei der Filtration über Permutit etwas zunimmt und bei sorgfältiger Kristallisation ein etwas geringerer Melassequotient erzielt werden kann, so kann die Ausbeute an Zucker durch die Arbeit mit Permutit etwas erhöht werden. Nimmt man an, daß 2 Proz. auf Rüben Melasse erhalten werden, deren Reinheit durch die Silikatfiltration um 0,8 erhöht wird und welche durch sachgemäße Kristallisation zu einer ungefähr 1 niedrigeren Endmelassereinheit gebracht werden kann, so werden auf 100 Teile Melasse 4,5 bis 5 Teile Nachproduktzucker mehr gewonnen oder auf 100 k Rüben 0,1 k Nachprodukt, entsprechend einem Mehrgewinn von 1 Pfennig auf 100 k Rüben, wenn der Nachproduktzucker mit 15 Pfennig, die Melasse mit 5 Pfennig für 1 k eingesetzt wird. Für die Berechnung der Kosten der Gewinnung der Kalisalze aus den Wiederbelebungsflüssigkeiten fehlen alle Unterlagen; es erscheint auch fraglich, ob die Verarbeitung der Laugen gewinnbringend

sein wird. Der geringe Gewinn aus der vergrößerten Zuckerausbeute kann aber die Kosten der Filtration nicht decken, um so weniger, als diese Mehrausbeute infolge des Schwerkochens der Säfte und Sirupe und der schwer einzuhaltenden Kristallisationsbedingungen in der Praxis nicht erzielt werden dürfte.

Das Saftreinigungsverfahren von Kowalski und Kozakowski (J. 1903, 279) wurde nach F. Strohmer (Österr. Zucker. 1907, 363) in der Zuckerfabrik Hullein versucht. Von der nach Vorschrift der Erfinder für die Saftreinigung ermittelten Kalkmenge wurde der kleinere Teil, und zwar in vorliegenden Versuchen im Durchschnitt 0,2 Proz. Kalk auf Rübe berechnet, zur Vorscheidung benutzt und dem kalten Diffusionssafte im Meßgefäße zugesetzt. Der andere Teil, d. i. der Rest auf die ermittelte, zur Saftreinigung notwendige Gesamtmenge an Kalk, welche in vorliegenden Versuchen 1,5 bis 1,7 Proz. Kalk auf Rübe betrug, wurde unter Erwärmen auf 85° in der ersten Saturation dem Safte beigegeben. Nach dem Aussaturieren auf 0,07 Proz. CaO wurde auf 92° erhitzt, filtriert und in einer zweiten Saturation ohne jedwede weitere Kalkzugabe auf 0,015 Proz. CaO saturiert, aufgekocht und filtriert. Eine nochmalige Saturation entfiel. Die im Maximum verbrauchte Kalkmenge betrug daher 1,9 Proz. Kalk auf Rübe berechnet. Nach dem damit verglichenen gewöhnlichen Verfahren erhält der Diffusionssaft unter Erhitzen auf 85° in der ersten Saturation 2,5 Proz. Kalk auf Rübe zugesetzt, worauf auf 0,09 Proz. CaO aussaturiert wird. Nach dem Erwärmen auf 90° wird filtriert und der Saft in der zweiten Saturation nochmals mit 0,25 Proz. Kalk auf Rübe versetzt und auf 0,05 Proz. Alkalität aussaturiert, worauf nach kurzem Aufkochen und Filtrieren noch eine dritte Saturation ohne Kalkzugabe erfolgt. In dieser wird der Saft auf die Alkalität von 0,02 Proz. gebracht. Die zur Saftreinigung verwendete Kalkmenge beträgt demnach bei dieser Arbeitsweise 2,75 Proz. Kalk auf Rübe berechnet. — Analysen ergaben: siehe Tabellen S. 237.

Nach K. C. Neumann (Österr. Zucker. 1907, 457) liefert die Arbeit nach dem Verfahren von Kowalski die gleichen Resultate, wie das übliche Verfahren mit dreifacher Saturation. Nach F. Weyr (Z. Böhmen 1907, 508 und 579) ist man in Hullein mit dem Verfahren zufrieden.

Hydrosulfite in der Zuckerfabrikation. C. Rytel (Zapiski 1907, 257; Centr. Zucker. 1907, 69) versuchte Calciumhydrosulfit, CaS_2O_4 oder „Redo" von Ch. Besch in Moskau und Natriumhydrosulfit, $Na_2S_2O_4$ oder „Blankit" von der Bad. Anilin- & Sodafabrik. Darnach bemerkt man bei der Entfärbung der Säfte der Rohzucker- und Raffinadefabrikation mittels der Hydrosulfite, daß die Entfärbung fast augenblicklich stattfindet; nicht alle Farbstoffe werden in gleichem Grade entfärbt und auf einige derselben wirken die Hydrosulfite überhaupt nicht ein; zu den letzten gehören Caramel und ein gelbes Pigment der Rübe; einige Farbstoffe werden sofort zersetzt und

Kalk- und Stickstoffgehalte der Säfte.

	Verfahren Kowalski und Kozakowski				Gewöhnliches Verfahren			
Versuchstag		Diffusionssaft	Dünnsaft	Dicksaft	Versuchstag	Diffusionssaft	Dünnsaft	Dicksaft
8. Dez.	Gesamtkalk	—	0,029	0,113	12. Dez.	—	0,027	0,148
	Organischsaurer Kalk . .	—	0,028	0,104		—	0,026	0,148
	Schädlicher Stickstoff . .	0,0515	0,0476	0,1658		0,0512	0,0482	0,1615
	Nichtschädlicher Stickstoff	0,0085	0,0068	0,0083		0,0085	0,0062	0,0085
9. Dez.	Gesamtkalk	—	0,034	0,120	13. Dez.	—	0,046	0,159
	Organischsaurer Kalk . .	—	0,034	0,120		—	0,046	0,159
	Schädlicher Stickstoff . .	0,0531	0,0420	0,1609		0,0462	0,0460	0,1622
	Nichtschädlicher Stickstoff	0,0068	0,0068	0,0091		0,0068	0,0068	0,0091
10. Dez.	Gesamtkalk	—	0,031	0,145	14. Dez.	—	0,046	0,140
	Organischsaurer Kalk . .	—	0,031	0,145		—	0,046	0,140
	Schädlicher Stickstoff . .	0,0499	0,0471	0,1633		0,0465	0,0440	0,1594
	Nichtschädlicher Stickstoff	0,0085	0,0068	0,0090		0,0062	0,0068	0,0087
11. Dez.	Gesamtkalk	—	0,033	0,109	15. Dez.	—	0,045	0,100
	Organischsaurer Kalk . .	—	0,033	0,109		—	0,045	0,099
	Schädlicher Stickstoff . .	0,0520	0,0500	0,1668		0,0485	0,0515	0,1599
	Nichtschädlicher Stickstoff	0,0090	0,0070	0,0089		0,0068	0,0068	0,0090

Gehalt an organischen Nichtzucker und Asche auf 100 Teile Zucker.

Verfahren Kowalski und Kozakowski						Gewöhnliches Verfahren					
Versuchstag		A. Diffusionssaft	B. Dünnsaft	C. Dicksaft	Aus dem Diffusionssafte wurde bis zum Dünnsafte ausgeschieden in Proz.	Versuchstag		A. Diffusionssaft	B. Dünnsaft	C. Dicksaft	Aus dem Diffusionssafte wurde bis zum Dünnsafte ausgeschieden in Proz.
8. Dez.	Organ. Nichtzucker	6,18	5,10	2,76	17,5	12. Dez.	Organ. Nichtzucker	8,19	5,23	2,67	36,1
	Asche . .	2,77	2,04	2,08	26,4		Asche . .	2,68	2,16	2,21	19,4
9. Dez.	Organ. Nichtzucker	8,56	5,00	3,15	41,6	13. Dez.	Organ. Nichtzucker	7,99	5,41	3,14	32,3
	Asche . .	2,67	2,03	2,10	24,0		Asche . .	2,71	2,21	2,18	18,5
10. Dez.	Organ. Nichtzucker	6,94	4,81	3,96	30,7	14. Dez.	Organ. Nichtzucker	9,19	6,68	3,88	27,3
	Asche . .	2,73	2,13	2,12	22,0		Asche . .	2,59	1,98	2,24	23,5
11. Dez.	Organ. Nichtzucker	7,54	4,99	3,99	33,8	15. Dez.	Organ. Nichtzucker	7,61	5,49	3,55	27,9
	Asche . .	2,68	2,11	1,89	21,3		Asche . .	2,62	2,06	2,07	21,4

diese Wirkung gibt eine beständige Entfärbung, die anderen gehen in Leukoverbindungen über und werden dann dunkel und dieses gibt eine unbeständige Entfärbung; die erste dieser Erfolge macht von 60 bis 90 Proz. und die zweite von 40 bis 10 Proz. der Entfärbung aus. Wiederholt sich jedoch die Reaktion des Hydrosulfits mehrmals, wie es beim Zusatz des Reagenses ins Vakuum stattfindet, so erhält man dann eine volle Wirkung der beständigen Entfärbung, welche 100 Proz. der Gesamtwirkung ausmacht. Diese beständige Entfärbung wird, wie es scheint, eher durch „Blankit" als durch „Redo" erreicht. — Die stärker alkalischen Säfte werden schwerer als die weniger alkalischen entfärbt. Am meisten begünstigt die Erhöhung der Wirkung die saure Reaktion und die Bildung eines Niederschlages; daher ist es fehlerhaft, Hydrosulfite samt der Kalkmilch hinzuzufügen, oder die Kalkalkalität der hydrosulfierten Säfte zu vergrößern. Der Zusatz von Kalkmilch ist daher unzweckmäßig, weil sich während der Verkochung der Füllmasse etwas Dextrin bildet, welches mit Kalk rasch dunkelwerdende Verbindungen von gelber zimmetbrauner Farbe gibt. Diese Verbindungen gehen in die Kristalle der Saccharose über und werden durch die Deckkläre nicht entfernt. Die Umwandelung der Kalkalkalität in die Sodaalkalität begünstigt in einigen Fällen die Reaktion der Entfärbung. — Überhaupt werden die Produkte der Zuckerfabrikation, welche kein Caramel oder geringe Mengen desselben enthalten, desto stärker entfärbt, je stärker sie gefärbt sind; daher werden die dicken Sirupe bei Zusatz von gleicher Menge des Reagenses auf 1 *l* stärker entfärbt als die Säfte, aus welchen sie eingekocht worden sind. In den alkalischen Säften besteht eine gewisse Grenze der Entfärbung, die durch Zusatz des Reagensüberschusses zu überschreiten nicht gelingt. In der Zuckerfabrik Sitkowtzy wurde diese Grenze durch Zusatz von 0,14 bis 0,16 Proz. „Blankit" (vom Gewicht der Trockensubstanz) auf der I. Saturation, von 0,056 bis 0,062 Proz. auf der III. Saturation, von 0,036 bis 0,042 Proz. für den filtrierten Sirup und 0,0096 Proz. für die Füllmasse erreicht, alles bei Zusatz des Reagenses als Lösung. Daraus folgt, daß das Hydrosulfit am besten zu den Sirupen vor deren Eintritt in das Vakuum oder noch besser in den Vakuumapparat selbst hinzuzusetzen ist. — Bei Zusatz der Hydrosulfite muß man sie in so viel kaltem Wasser auflösen, als jedesmal auf einmal hinzugesetzt wird, wobei die Lösung möglichst dick bereitet sein muß. Am besten ist es jedoch, die Hydrosulfite in fester pulverartiger Form, sogar in den Vakuumapparat (stets in kleinen Portionen) hinzuzugeben. Das Ultramarin muß in den Vakuumapparat erst nach Schluß des Zusatzes der Hydrosulfite hinzugesetzt werden.

Die Reinigung von Zuckersäften mit „Redo" empfiehlt Dembitzki (Centr. Zucker. 1907, 201 u. 595).

Die Bleichwirkung von Hydrosulfit auf Caramel untersuchte A. Herzfeld (Z. Zucker. 1907, 1088). Darnach werden alle Caramelfarbstoffe mehr oder weniger stark aufgehellt, und zwar sowohl in alkalischer als auch in saurer Lösung. Hydrosulfit erweist sich auch

hier der schwefligen Säure weit überlegen. Die Aufhellung ist mehr oder weniger beständig. Im allgemeinen dunkeln stark gefärbte Lösungen schneller und stärker nach als helle. Bestimmte Gesetzmäßigkeiten und feste Beziehungen zwischen der Wirkung des Hydrosulfits und der chemischen Natur der angewandten Caramelkörper haben sich nicht ermitteln lassen. Die Nachdunkelung, welche als einziger Maßstab dafür vorhanden ist, ob die intermediären Caramelkörper dauernd durch Hydrosulfit gebleicht werden, gestaltet sich bei den einzelnen Caramelextrakten ganz verschieden, je nachdem beim Auszuge Äthyl- oder Methylalkohol zur Anwendung gelangt ist. Auch bezüglich des Nachdunkelns des in Alkohol unlöslichen Rückstandes sind die enthaltenen Resultate nicht einheitlich. (Vgl. J. 1906, 252.)

Hydrosulfite zu Saftreinigung. Nach Nowakowski (Österr. Zucker. 1907, 330) sind sowohl das Natrium- als auch das Calciumhydrosulfit intensive Entfärbungsmittel. Freie Kalkmengen in reinen Zuckersirupen vermindern die Entfärbungskraft. Freie Kalkmengen verdunkeln Caramellösungen und verhindern dadurch die entfärbende Wirkung der Hydrosulfite. Bei gesunden Säften können sowohl das Redopräparat als auch das Natriumhydrosulfit die Filtration über Knochenkohle ersetzen. Auf abnorme Säfte, welche durch einen hohen Gehalt an Kalksalzen charakterisiert werden, haben Hydrosulfite nur eine vorübergehende entfärbende Wirkung. Wenn die Kalksalze durch Natron ersetzt werden, findet nicht nur eine intensive Entfärbung der Säfte statt, sondern es wird auch die Verkochung sehr erleichtert.

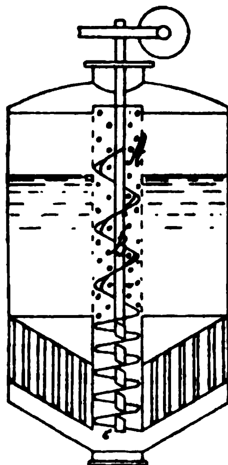
Hydrosulfite bewähren sich nach Descamps (Sucr. ind. 1907, 352) in französischen Zuckerfabriken.

Zum Klären und Entfärben von Flüssigkeiten empfehlen T. Macherski und E. Koperski (D. R. P. Nr. 191 233) ein Gemenge von Tierkohle, Zinkpulver und Graphit. 100 Teile gepulverter Knochenkohle werden mit 50 Teilen oder mehr Salzsäure übergossen, auf 75° erwärmt, dann erkalten gelassen, der flüssige Teil abgefiltert und der Rückstand mit Wasser von 50° sorgfältig ausgewaschen, bis die Reaktion neutral ausfällt. Die so behandelte Knochenkohle wird zweckmäßig in folgender Weise mit dem fein gepulverten Zink vermischt. Der reinen Knochenkohle wird in gut getrocknetem Zustande 1 bis 7 Proz. fein gepulvertes Zink hinzugefügt (Zinkblume) und dem Gemisch weiter 10 bis 40 Proz. Graphit hinzugefügt. Die ganze Masse wird sorgfältig gemischt. Der Prozentsatz an Zink richtet sich nach der Beschaffenheit der aus der zu entfärbenden Flüssigkeit zu beseitigenden Farbstoffe. Zum Entfärben von Zuckerlösungen und von eßbaren Ölen empfiehlt es sich in bekannter Weise, einen Zusatz von 0,1 bis 1 Proz. kohlensaurem Natron anzuwenden. In den meisten Fällen genügt je nach der Menge der in der Flüssigkeit enthaltenen Farbstoffe 1 bis 10 Proz. Zusatz des Entfärbungsmittels. — Bei der Behandlung von Zuckerlösungen oder Halbsirupen (Grausirup) genügt es meistens, die Flüssigkeit mit dem Entfärbungsmittel in einen Mischapparat bei der Siedetemperatur

zu vermischen und dann abklären zu lassen, insbesondere wenn die Dichtigkeit der Flüssigkeit 50 bis 60 Proz. Brix nicht übersteigt. Versuche in Zuckerraffinerien haben ergeben, daß der nach dem Verfahren entfärbte Sirup einen vollkommen weißen Zucker liefert. Auch aus dem zweiten Auszug läßt sich nach der Entfärbung noch ganz weißer Zucker erzielen, wobei gleichzeitig mit der Zunahme der Reinheit desselben die Klebrigkeit des Sirups abnimmt. Daher verläuft die Kristallisation in Vakuumapparaten besser, indem die Ausbeute entsprechend wächst. Gegenüber dem sonst in der Zuckerfabrikation üblichen Verfahren zur Entfärbung der Zuckerlösungen mittels Knochenkohle und der Anwendung schwefliger Säure wird eine bedeutende Ersparnis an Betriebskosten erzielt.

Verdampfung. Verdampfapparat. Nach T. Halbaus (D. R. P. Nr. 185 985) besteht das Umlaufrohr in seinem oberhalb des Heizkörpers liegenden Teil aus einem feinmaschigen Sieb, welches nur der kristallfreien Mutterlauge den Durchtritt ins Rohrinnere gestattet, damit nicht die ganze Masse, sondern nur die Mutterlauge in einen Umlauf durch das Rohr, den Heizkörper und die Kristalle hindurch versetzt wird. In Fig. 7 zeigt *A* das oben zweckmäßig geschlossene, unten bei *C* offene Umlaufrohr, welches in bekannter Art über den Höchststand der Masse im Apparat herausragt, aber oberhalb des Heizkörpers aus einem feinmaschigen Sieb besteht, von dessen Innenwand der obere Teil der Schnecke *B* die allein durchtretende Mutterlauge abstreift, um ihren Umlauf zu beschleunigen.

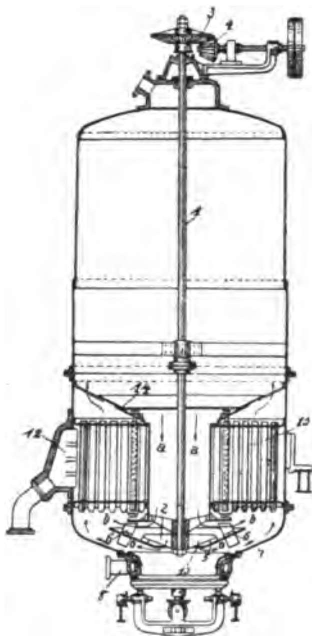
Fig 7.



Verdampf- und Kochapparat. Nach A. Müller (D. R. P. Nr. 186 074) ist im unteren Teile des Apparates ein Schaufelrad auf einer senkrechten Welle *1* (Fig. 8) mittels eines Armkreuzes *2* oder dergl. befestigt. Die Welle wird durch ein Vorgelege *3*, *4* angetrieben. Das Schaufelrad besteht aus einer mit konischen Schaufeln *6* versehenen ringförmigen Grundplatte *5*, deren Neigung derart gewählt ist, daß sie zum Boden *7* des Apparates nahezu parallel liegt. Die frische Flüssigkeit wird in den unteren Teil des Apparates durch ein Rohr *8* zugeführt, welches tangential in einen um den unteren Teil des Apparates herum angeordneten hohlen Ringkörper *9* mündet. Dieser Ringkörper besitzt Auslauföffnungen *10* für die zuströmende frische Flüssigkeit. Innen an dem Ringkörper ist eine Prellplatte *11* befestigt, welche die Flüssigkeit zwingt, in dem Raume zwischen der Prellplatte und dem Ringkörper in der Richtung der Pfeile nach oben zu strömen und an der Wand des Apparates zu bleiben. Die aus dem oberen Teil des Apparates in der

Richtung der Pfeile *a* nach unten sinkende Flüssigkeit gelangt auf das Schaukelrad. Ein Teil wird durch die Schaufeln in der Richtung der Pfeile *b* zu dem Heizkörper *12* geführt, während ein anderer Teil in der Richtung der Pfeile *o* durch die Öffnung *13* der ringförmigen Platte *5* tritt, mit der zwischen Ringkörper *9* und Prellpatte *11* zuströmenden frischen Flüssigkeit zusammentrifft, sich mit dieser innig mischt, längs des Bodens *7* zu dem Heizkörper strömt, in diesem durch eine oberhalb des Heizkörpers angeordnete konische Prellplatte *14* abgelenkt, an den Seitenwänden des Apparates emporsteigt und schließlich durch das weite Umlaufrohr nach unten sinkt. Der Heizkörper wird von Rohren *15* gebildet, welche, um das Aufsteigen der Flüssigkeit zu erleichtern, an ihren unteren Enden schräg abgeschnitten und so im Heizkörper angeordnet sind, daß der kürzere Teil der Mantelfläche der Bewegungsrichtung der Flüssigkeit zugekehrt ist, so daß die in Bewegung befindliche Flüssigkeit auf den längeren Teil der Mantelfläche auftrifft.

Fig. 8.



Eindampfen von Zuckerlösungen. Nach R. Bergmans (D. R. P. Nr. 185 829) wird in dem Verdampfer *K* (Fig. 9 S. 242) die Lösung durch die in den Heizraum *R* strömenden heißeren Dämpfe zum Verdampfen gebracht. Der hierbei im Verdampfer entstehende Dampf gelangt als Abdampf durch die Zuführungsleitung *l* unmittelbar in den Überhitzer *H*. In diesem wird ihm so viel Wärme zugeführt als er für seine Überführung in Heizdampf braucht. Mit erhöhter Temperatur und einer Spannung, die gleich oder kleiner ist als der in dem Verdampfer *K* herrschende Druck, tritt er dann in die Umformdüse *D* ein, in welcher seine Umformung stattfindet. Dies erfolgt bekannlich durch Umsetzung der Spannungsenergie des erhitzten Abdampfes in Strömungsenergie und darauf folgende Zurückverwandlung der letzteren bei gleichzeitiger Wärmeentziehung in Spannungsenergie. In dem Düsenteil *a-b* (Fig. 10) wird durch geeignete Bemessung und Formgebung eine adiabatische Strömung (Expansion) des erhitzten Dampfes hervorgerufen und ihm somit eine gewisse Strömungsenergie erteilt. Mit dieser Energie ist er imstande, nachdem ihm eine gewisse Wärmemenge entzogen worden ist, sich auf eine höhere Spannung als die Anfangsspannung zu verdichten. Die Wärmeentziehung findet in dem Kühlteil *b-c* der Düse statt, der

zu dem Zweck mit einem Kühlmantel *m* versehen ist. Durch diesen strömt ein kälterer Körper, z. B. Wasser, der die dem Dampfe zu entziehende Wärmemenge aufnimmt und abführt. — Um eine möglichst

Fig. 9.

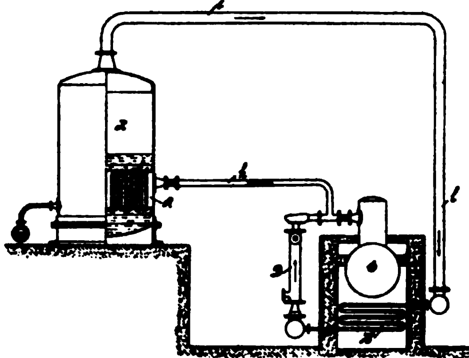
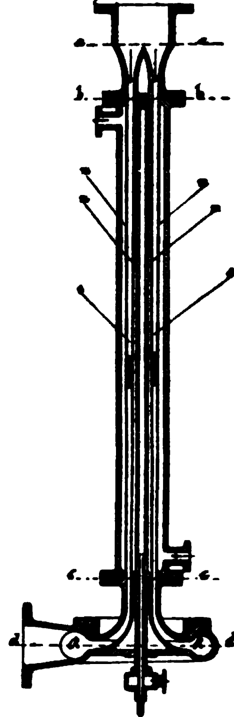


Fig. 10.



starke Kühlung in dem Düsenteil *b-c* zu erzielen, ist dem Durchflußkanal *s* für den Dampfstrahl die Form eines Ringes gegeben, der von innen und außen gekühlt wird. Die Verdichtung, d. h. die Umwandlung der Strömungsenergie in Spannungsenergie, erfolgt in dem hierfür eigens geformten Düsenteil *c-d*. Der ringförmige Querschnitt des Durchflußkanals *s* wird zu diesem Zwecke im Teil *c-d* allmählich derart vergrößert, daß der Ringraum, wie die Zeichnung zeigt, auf der Düsenstrecke *c-d* allmählich in den Sammelraum *R* übergeht. Die ständige Zunahme des Durchmessers des Ringraumes hat zur Folge, daß der Dampfstrahl in einen immer größeren Querschnitt tritt, seine Geschwindigkeit sich also verlangsamt und somit eine Umsetzung seiner Strömungsenergie in Spannungsenergie hervorgerufen wird. — Somit hat die Erhitzung der Abdämpfe bei diesem Verfahren lediglich den Zweck, diesen Dämpfen eine gewisse Menge Energie zuzuführen, so daß sie mit Hilfe dieser und unter Anwendung geeigneter Apparate auf eine höhere Spannung sich verdichten können. Die Umformung des Abdampfes kann in der Umformdüse derart vorgenommen werden, daß er entweder als Sattdampf oder, durch eine höhere Erwärmung in dem Überhitzer *H*, als Heißdampf in den Heizraum des Verdampfers einströmt. Im ersten Falle gibt der umgeformte Abdampf bekanntlich nur seine Verdampfungswärme in dem Heizraum *R* ab. Man kann somit mit 1 k Heizdampf, der aus dem Abdampf gewonnen wird, nicht 1 k Dampf aus der Lösung entwickeln. Man muß demnach in bekannter Weise, um einen Beharrungszustand der

Verdampfung herzustellen, aus einer anderen Wärmequelle eine gewisse Wärmemenge entnehmen. Zu dem Zweck dient der Dampfkessel *S*, der die für die Eindampfung der Lösung noch fehlende Dampfmenge liefert. Der hier erzeugte Heizdampf gelangt vermischt mit dem umgeformten Abdampf als Ergänzungsdampf durch die Leitung *h* in den Heizraum *R* des Verdampfers.

Verdampfer, bei welchem die zwischen der Verdampf- und der Setzkammer angeordneten Heizröhren senkrecht zu dem Ein- und Austritt des Heizmittels angebracht sind, der Milwaukee Evaporator Cp. (D. R. P. Nr. 181 391), ist dadurch gekennzeichnet, daß zwischen den Heizrohren gleichfalls senkrecht zur Einströmungsrichtung des Heizmittels Prellplatten angeordnet sind, zu dem Zwecke, den Umlauf der kochenden Flüssigkeit zu beschleunigen.

Maschine zum selbsttätigen Reinigen der Heizrohre von Anwärmern für Zuckersaft u. dgl. mit einer über den Rohrmündungen durch einen Schlitten und einen diesen tragenden Wagen in zwei senkrecht zueinander stehenden Richtungen hin- und herbeweglichen Reinigungsbürste der Maschinenbauanstalt Köllmann (D. R. P. Nr. 184 801) ist dadurch gekennzeichnet, daß der Schlitten mit dem Wagen durch ein in die Hin- und Herbewegung des Schlittens sowohl als auch den Hin- und Hergang des Wagens vermittelndes Triebwerk verbunden ist, welches zugleich eine Vorrichtung zur Ab- und Aufwärtsbewegung der Reinigungsbürste antreibt.

Die Erzeugung und Verwendung des Dampfes in Zuckerfabriken bespricht R. Henninger (Österr. Zucker. 1907, 430). Der Gesamtdampfverbrauch für 100 k Rübe ist darnach:

1. Körper	33,20 k
Diffusion	3,01 „
Auskocher	3,01 „
Vakuum I	6,19 „
Vakuum II (Nachprodukte)	0,67 „
Maschinenantrieb	1,55 „
Verluste und sonstiges (8 Proz.) . . .	3,85 „
	51,48 k

Die Größenverhältnisse der Kesselanlage für eine Rohzuckerfabrik mit dem berechneten Dampfverbrauch:

Verarbeitung in 24 Stunden . . .	6000 hk Rübe,
d. i. die Stunde	250 „ „
Dampfverbrauch für 100 k Rübe . .	51,48 k
„ „ 1 Stunde . . .	12 870,00 „

Wenn 1 qm stündlich 12 k Dampf erzeugt, so ist die erforderliche Gesamtheizfläche der im Betrieb stehenden Kesseln 1073 qm.

Das Rieseln in der Verdampfung bespricht W. Greiner (Centr. Zucker. 1907, 1070); er empfiehlt besonders den Kestnerschen Apparat. Derselbe treibt den Saft, von Dampfblasen durchsetzt, in hohen Rohren aufwärts, indem sich auf diese Weise eine Schicht bildet, die

sich der Rohrwand anschmiegt. Diese Schicht wird, wohl meist durch Reibung zwischen Dampf und Saft, nach oben geschoben und am oberen Rohrende ausgestoßen, in Dampf und Saft geschieden und ihre Wege geleitet: Der Saftdampf wie gewöhnlich, als Heizmaterial in die Dampfkammer, der restierende Saft in den Kochraum des nächsten Körpers.

Den Verdampfapparat von Kestner empfiehlt auch Gropp (D. Zucker, 1907, 129). Die Konstruktion des Apparates ist wie die jedes anderen stehenden Körpers. Man hat Messingrohre eingeschaltet, welche die Länge von 7 m haben, die Saftzuführung ist unten und der Saftabgang ist oben. Der aufsteigende Dampf schiebt den Saft in dünnen Schichten an der Wand herauf und er verläßt nun, im Gegensatz zu der Rieselei von unten, den Apparat, nachdem er die Rohre einmal passiert hat, um in den nächsten Körper einzutreten. Die Leistung, die bei diesem abnorm niedrigen Temperaturgefälle von 7° trotzdem entstanden ist, beträgt in dem sog. Wärmeübertragungs-Koeffizienten ausgedrückt, also bei 1° Temperatur 1 qm Heizfläche und 1 Minute, im Durchschnitt der angestellten Versuche 96,2. Claassen gibt an, daß die höchste Zahl 50 ist. Der Durchschnitt der angestellten Versuche ergibt hier aber 96,2. Einzelne Versuche ergeben sogar bis 108.

Wärmeverluste bei Dampfleitungen. J. Bohle (D. Zucker. 1907, 618) hat folgende Tabelle berechnet, welche den Wärmeverlust gußeiserner, schmiedeiserner und kupferner Flächen an die umgebende Luft für 1 Stunde und 1 qm angibt.

Temp. Diff. °	Gußeisen	Schmiedeisen	Kupfer	Temp. Diff. °	Gußeisen	Schmiedeisen	Kupfer
Wärmeverlust in w für 1 qm und 1 Stunde.							
20	200	192	133	110	1612	1550	986
30	324	312	210	120	1824	1652	1134
40	456	440	292	130	2052	1968	1252
50	590	570	384	140	2246	2156	1386
60	741	710	475	150	2485	2380	1496
70	907	877	552	160	2725	2610	1625
80	1074	1034	686	170	2945	2820	1747
90	1248	1200	794	180	3240	3100	1880
100	1431	1380	901				

Alkalitätssteigerung bei mit Kohlensäure saturierten Säften während des Verkochens. Nach M. J. Weisberg (Z. Zucker. 1907, 993) sind die von dem Phenolphthalein angezeigten Alkalitätssteigerungen nicht wirklich vorhanden; sie sind nur scheinbare. Diese scheinbaren Steigerungen rühren von der Art der Kohlensäuresaturation her, welche die weitaus überwiegende Mehrheit

der Betriebe aufgenommen hat, d. h. von dem Alkalitätspunkte bei Anwendung des Indikators Phenolphthalein, bei dem man die Saturation mit Kohlendioxyd aufhören läßt (in der zweiten und letzten Saturation oder in der dritten Saturation derjenigen Betriebe, welche sie ausführen, ohne Schwefeldioxyd auf diesen Stationen einzuführen.) Bei diesem Punkte ist nicht nur der freie Kalk und das Alkali völlig in Carbonat übergeführt, sondern auch ein mehr oder minder großer Teil (mitunter fast die gesamte Menge besonders in den Betrieben, welche eine dritte Kohlendioxydsaturation besitzen) des in den Säften vorhandenen fixen Alkalis, des Kaliums und Natriums (ohne das flüchtige Alkali — das Ammoniak — welches man gleichfalls mehr oder weniger in Carbonate überführt, zu zählen). — Da das Phenolphthalein allein die Alkalität der Hydroxyde (des freien fixen Alkalis) angibt und ungefähr zur Hälfte die der sekundären Alkalicarbonate, nicht jedoch anzeigt die Alkalität der Bicarbonate, so folgt daraus, daß die derart kohlensäuresaturierten Säfte, falls sie noch mehr oder weniger durch Phenolphthalein angezeigtes Alkali enthalten, auch noch Alkali enthalten, das nicht durch Phenolphthalein angegeben wird (daher die höhere Alkalität mit neutralem Lackmuspapier, wie aus den oben mitgeteilten Versuchen ersichtlich ist. Während der Verdampfung entsteht eine Kohlensäureentwickelung, wodurch eine entsprechende Menge Alkali frei wird, auf welche nun der Indikator Phenolphthalein reagiert, daher die scheinbare (nicht angenommene) Alkalitätsvermehrung, welche in den Dicksäften beobachtet wurde. Alles dies ist nur möglich bei frischen, völlig gesunden Rüben, die genügend fixes Alkali enthalten, und bei normalem Arbeitsgange, in dem die Säfte gemäß der allgemein von den Fabriken angenommenen Arbeitsweise in letzter (zweiter oder dritter) Saturation mit Kohlensäure behandelt werden, d. h. auf einen so vorgeschrittenen Alkalitätspunkt gebracht werden, daß die Bicarbonatbildung beginnt. Werden die Dicksäfte auf einen ziemlich hohen Grad konzentriert (30 bis 32° Baumé in der Wärme), so scheint im Verlauf der Verkochung eine Alkalitätsvermehrung nicht mehr stattzuhaben. Die Proben dieser Sirupe beginnen im Gegenteil, wenn sie mit Wasser auf die Saftdichte verdünnt und im Laboratorium einer erneuten Verkochung unterworfen werden, einen Teil ihrer Alkalität zu verlieren, wenn sich die Kohlensäure während der Verkochung im Vierkörper verflüchtigt hat. Dem Verlauf der Alkalität im Betriebe selbst zu folgen, um zu sehen ob Alkalitätssteigerung stattfinde während der Verkochung der Dicksäfte zur endlichen Füllmasse, ist infolge der Schwefelung der Sirupe und auch infolge der Zurücknahme der Abläufe in den Sud unmöglich. (Vgl. Bull. Assoc. 24, 1507.)

Auskochen der Verdampfapparate. Nach E. Kettler (D. Zucker. 1907, 219 u. 267) besteht der Steinsatz an den Heizrohren der Verdampfapparate zum größten Teil aus kohlensaurem Kalk ($CaCO_3$), wenn die Dünnsäfte, bevor sie zur Verdampfung gelangen, nur mit Kohlensäure saturiert worden sind. — Der Steinansatz besteht vorwiegend aus kohlensaurem und schwefligsaurem Kalk ($CaCO_3 + CaSO_3$),

wenn die Dünnsäfte vor Eintritt in die Verdampfstation mit Kohlensäure und Schwefligsäure behandelt wurden. Der Steinansatz besteht hauptsächlich aus schwefligsaurem Kalk ($CaSO_3$), wenn die Säfte, ehe sie zur Verdampfung gelangen, nur mit schwefliger Säure (SO_2) saturiert wurden. Außer diesen Salzen sind noch Calciumsulfat, -oxalat, -phosphat und einige andere organischsaure Calciumsalze in dem Steinansatz vorhanden. — Der Steinansatz wird leicht durch verdünnte Salzsäure gelöst.

Gips in Zuckerfüllmassen und Säften. Versuche von G. Bruhns (Centr. Zucker. 1907, 395) ergaben, daß mit zunehmender Konzentration der Zuckersäfte die Löslichkeit des Gipses im Safte sich nicht vermehrt, sondern stark vermindert. Bei der Verdampfung trägt also nicht allein die Verflüchtigung des Lösungswassers, sondern auch noch die Verminderung der Löslichkeit in der zurückbleibenden konzentrierteren Masse dazu bei, eine Ausscheidung von Gips zu veranlassen, und hieraus wird es erklärlich, daß auch dieses in reinem Wasser noch verhältnismäßig leicht lösliche Salz zur Inkrustierung der Siederöhren und Heizschlangen beitragen kann. — Auch das Lösungsvermögen des Wassers allein bei Gegenwart von Zucker steigt nicht, wie Sostmann behauptet, sondern sinkt. Dies zeigt die folgende Tabelle:

Löslichkeit des Gipses im Wasser der Zuckersäfte.

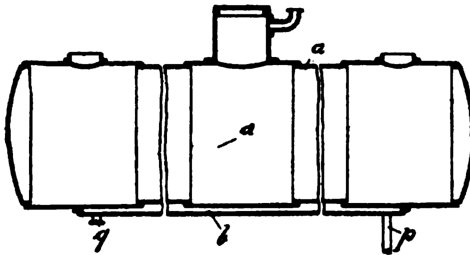
Stärke der Zuckerlösung Vol.-Proz.	100 cc Lösung enthalten Wasser in g	100 cc Lösung enthalten $CaSO_4$ in g	100 cc Wasser der Lösung enthalten $CaSO_4$ in g
0 Proz.	100,0 g	0,209 g	0,209 g
10 "	93,8 "	0,187 "	0,199 "
20 "	87,7 "	0,170 "	0,194 "
30 "	81,5 "	0,150 "	0,184 "
40 "	75,3 "	0,122 "	0,162 "
50 "	69,0 "	0,088 "	0,127 "
60 "	62,7 "	0,071 "	0,113 "
70 "	56,3 "	0,054 "	0,096 "
80 "	49,9 "	0,034 "	0,068 "

Der Zucker wirkt also aussalzend auf den schwefelsauren Kalk ein; setzt man zu einer gesättigten wässerigen Gipslösung Zucker zu, so wird je nach dessen sich auflösender Menge eine mehr oder weniger große Menge Gips ausgefällt.

Zuckergewinnung. Kristallisationsgefäß für Zuckersäfte mit Heizmantel. Nach H. Mathis (D. R. P. Nr. 190 864) ist an einem liegenden, zweckmäßig cylinderischen Gefäße *a* (Fig. 11) der Heizmantel *b*, dem der Dampf oder ein sonstiges Heizmittel an beliebiger Stelle, z. B. bei *p*, zugeführt wird, so angeordnet, daß er an der tiefsten oder annähernd an der tiefsten Stelle des Gefäßes beginnt und nach einer Seite hin aufwärts steigt. Die tiefe Lage trägt in bekannter Weise dem Wärmeauftriebe Rechnung, während das Erstrecken nach einer Seite hin bezweckt, durch diesen Auftrieb einen Umlauf des Gefäß-

inhaltes hervorzurufen. Falls in dem Kristallisationsgefäße ein Rührwerk oder ein anderes Hilfsmittel zur Herbeiführung eines Umlaufes vorhanden ist, kann dessen Wirkung dadurch unterstützt werden, daß der Heizmantel von der tiefsten Stelle aus nach der Seite hin ansteigt, nach der hin die Rührbewegung erfolgt. Das Kondenswasser kann an beliebiger Stelle, z. B. bei q, abgeleitet werden.

Fig. 11.



Rühr- und Mischvorrichtung, mit in Kammern geteiltem Schaufelrad, denen die Masse teils durch ein am Schaufelrad festsitzendes Umlaufrohr von oben, teils durch eine Bodenöffnung von unten zugeführt wird, von A. Furowicz (D. R. P. Nr. 189 019), ist gekennzeichnet durch die Anordnung zweier oder mehrerer Umlaufrohre von verschiedener Länge, welche eins im andern sitzen, zu dem Zwecke, den entsprechenden Schaufelradkammern die Masse aus verschiedenen Höhen zuzuführen und der Masse auch bei niedrigerem Stand einen Umlauf zu ermöglichen. Der Apparat soll auch als Zuckermaische dienen.

Eine für die Herstellung von Würfelzuckergewinnung geeignete Füllmasse wird nach A. Harre (D. R. P. Nr. 180 665) dadurch hergestellt, daß der aus Rüben, Zuckerrohr o. dergl. hergestellte Weiß- oder Kristallzucker, gleichviel welcher Körnung, zweckmäßig unter Rühren in eine gesättigte, reine und stark erhitzte Zuckerlösung eingetragen wird, welche sich in einer geeignet heizbaren, mit Rührwerk und Ausfüllvorrichtung versehenen Pfanne befindet. In kurzer Zeit bildet sich eine zum Befüllen der Formen geeignete Füllmasse, aus welcher nach dem Erkalten durch bloßes Abschleudern ohne Deckkläre Würfelzucker gewonnen wird.

Entleerungsvorrichtung für Schleudern, insbesondere für die Zuckerindustrie, bestehend aus Räumern, welche sich dauernd in der Schleuder befinden oder von außen in diese eingeführt werden, von W. Haase (D. R. P. Nr. 185 651), ist dadurch gekennzeichnet, daß die den Hohlraum der Schleuder in der Richtung der Radien ausfüllenden Räumer derart drehbar auf der Schleuderspindel befestigt sind, daß sie sich während des Schleuderns mit der Schleudertrommel drehen, nach Beendigung des Schleuderns aber durch eine außerhalb der Schleuder, beispielsweise auf einer Welle angeordnete Bremsvorrichtung festgestellt werden, während sich die Schleudertrommel weiter dreht.

Ununterbrochen wirkende Schleudermaschine zum Scheiden anhaftender flüssiger Bestandteile aus festen Massen der

Aktiebolaget Separator (D. R. P. Nr. 186553) ist dadurch gekennzeichnet, daß zwischen aufeinander geschichteten, konisch gestalteten Tellern, die mit Durchflußöffnungen versehen sind und die die festeren Bestandteile nach außen leiten, andere Teller angeordnet sind, die keine Durchflußöffnungen besitzen und den Zweck haben, die flüssigen Bestandteile nach außen zu leiten.

Stetig betriebene Schleuder mit absatzweise durch Senken ihres Bodens erfolgender Entleerung unter Benutzung eines durch die Spindelbohrung eingelassenen flüssigen oder gasförmigen Druckmittels zur Bewegung des Bodens von V. Karmin (D. R. P. Nr. 186769) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Bewegung mittels einer um die hohle Spindel angeordneten Presse erfolgt, deren Tauchkolben mit dem Trommelboden unmittelbar gekuppelt ist.

Zentrifugenarbeit bespricht J. Recht (Centr. Zucker. 1907, 117).

Zentrifugenaffination und Siruptrennung bespricht A. Gröger (Österr. Zucker. 1907, 31). Am schädlichsten erwies sich ein ungesättigter Sirup. Es ist daher der Maischsirup stets nur in gesättigtem Zustande zu verwenden, d. i. mit einer Konzentration von mindestens 73 bis 74° Bg., und ist jede Verdünnung unter 73° unbedingt zu vermeiden. In zweiter Linie ist eine längere Spritzdauer zu vermeiden. Daß eine solche außerdem auf die Verbesserung der Affinade keineswegs von durchgreifendem Erfolge ist, zeigt eine Beobachtung: Der betreffende, gleichfalls schmierige Rohzucker affinierte sich schlecht, so daß am Zentrifugensieb eine siruphaltige Schicht verblieb, und zwar ganz gleichgültig, ob 40, 80 oder 120 Sekunden lang gedeckt wurde. — Das Einmaischen mit wärmerem Sirup von obiger Konzentration hat keinen großen Einfluß auf den Quotienten des Ablaufes. Eine bloße Vermehrung der Maischsirupmenge in Prozenten auf Rohzucker ist ohne jede Einwirkung. Für den Betrieb ergibt sich daraus: Liefert ein Rohzucker bei der als Norm festgestellten Arbeitsweise keine brauchbare Affinade, so ist eine Verbesserung derselben in erster Linie durch Anwendung von mehr Maischsirup (ohne Veränderung der Beschaffenheit desselben) zu versuchen. Erweist sich dieses Hilfsmittel als unzulänglich, so ist die Verwendung von wärmerem Maischsirup zu probieren. Erst in letzter Linie darf man zu einer Erhöhung der Spritzdauer greifen, während ein Verdünnen des Maischsirups unter 73° Bg. gänzlich unstatthaft ist.

Affinierbarkeit der heutigen Rohzucker. Nach Th. Koydl (Österr. Zucker. 1907, 12) ist die wichtigste Eigenschaft des Rohzuckers für den Raffineur nächst seiner quantitativen Zusammensetzung seine Affinierbarkeit, das ist der Grad der Leichtigkeit und Vollkommenheit, mit welcher sich der Rohzucker vorreinigen läßt; diese Vorreinigung des Rohzuckers vor dem Auflösen ist in Österreich allgemein üblich und für den Anspruch des inländischen Konsums ganz unentbehrlich. Die allmähliche Einrichtung dieser Station fällt zeitlich mit dem Auflassen der Spodiumfiltration in den Rohzuckerfabriken zu

Anfang der 80er Jahre zusammen. Der Ausfall dieser Reinigung mußte eben wieder wettgemacht werden und heute ist die ganze übrige Einrichtung der Raffinerien auf eine mehr oder minder vollkommene Affination basiert. Da aber aus ökonomischen Gründen die Stationen für die normale Verarbeitung meist knapp bemessen sind, so ist klar, daß der ausbleibende Erfolg einer Station durch die Mehrleistung einer nächsten Station ausgeglichen werden muß. Die schlechte Affination als Folge ungünstiger Beschaffenheit des Rohzuckers muß also durch einen Mehraufwand an Spodium gutgemacht werden, oder aber die Verarbeitung reduziert sich gegen die Absicht ganz von selbst. In beiden Fällen ergibt sich eine Erhöhung der Regiekosten, die ganz allein der schlechten Beschaffenheit des Rohzuckers zur Last fällt, einer Beschaffenheit, die bei der Untersuchung und beim Kaufe in keiner Weise zum Ausdruck kommt.

Rohzuckerstudien. Nach Th. Koydl (Österr. Zucker. 1907, 897) sichert eine günstige Form und ein günstiges Größenverhältnis der Kristalle dem Zucker eine gute Affinierbarkeit für den Augenblick, d. h. frischen Zustand, nicht aber für die Dauer nach längerem Lagern und Austrocknen, wenn an den Kristallen ein hochwertiger Sirup haftet, welcher unter diesen Umständen bei völligem Erstarren Kristallmehl fallen läßt und dem Durchgange des Deckmittels Hindernisse bereitet. Dauernd gut affinierbare Zucker entstehen nur, wenn neben günstiger Kristallform der Muttersirup vor dem Zentrifugieren der Füllmasse möglichst bis zu wirklicher, nicht kristallisierbarer Melasse heruntergekocht ist.

Vorrichtung zum gleichzeitigen Füllen der von der Knippmaschine kommenden Zuckerwürfel in mehrere Schachteln unter Zuhilfenahme von unter sich verbundenen Blechkästchen, in welche vorher der Zucker reihenweise gelegt wurde, von F. Scheibler (D. R. P. Nr. 188 690 u. 188 691), ist dadurch gekennzeichnet, daß die Blechkästchen auf einen um 90° drehbaren Scheitel eines dachförmig gestalteten Bockes so gesetzt werden, daß in der ersten Stellung die Schachteln bequem über die Blechkästchen gezogen und in der zweiten Stellung mit dem Inhalt der Blechkästchen durch deren Herausziehen nach oben gleichzeitig gefüllt werden können.

Schleudertrommel für Zuckerbrote von F. Hampl (D. R. P. Nr. 189 624). — Erzeugung von Zuckerplatten der Maschinenfabrik Grevenbroich (D. R. P. Nr. 185 831) u. L. v. May (D. R. P. Nr. 188 894).

Verfahren zur Gewinnung großer wohlausgebildeter, fadenloser Kristalle, insbesondere von Kandiszucker, aus kalt- oder heißgesättigten Lösungen durch periodische Bewegung der Anregekristalle während der Kristallisation, von M. Melcher (D. R. P. Nr. 190 613), ist dadurch gekennzeichnet, daß ein in einem Kristallisationsgefäß, das in bekannter Weise mit Kühlmantel versehen sein kann, angeordnetes System von horizontalen, übereinander angebrachten und mit Mutterkristallen beschickten Sieben derart in der Nährflüssigkeit

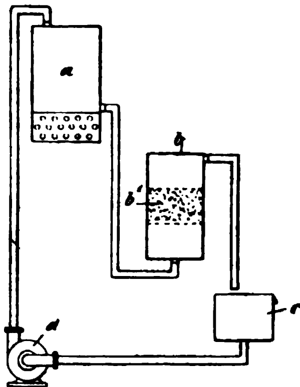
auf- und abbewegt wird, daß die Kristalle sich in der Lösung eine Zeitlang in schwimmendem Zustande befinden.

Melasse. Melassenbildung bespricht Pellet (Bull. Assoc. 24, 669) in bekannter Weise.

Vorrichtung zum ununterbrochenen Trocknen von dünnbreiigem oder flüssigem Gut, insbesondere Zuckermelasse, welche aus zwei in entgegengesetztem Sinne umlaufenden Trockenwalzen besteht und mit über den Walzen angeordneten Verteilern versehen ist, von E. Nussbaum (D. R. P. Nr. 183 137), ist dadurch gekennzeichnet, daß diese Verteiler mit umlaufenden cylindrischen Absperrorganen ausgestattet sind, deren cylindrische Mantelfläche beim Umlaufe die Auslässe für das zu trocknende Gut aufeinanderfolgend verschließt und freigibt, um dadurch das Gut in kleinen Mengen auf die Trockenwalzen zu verteilen.

Entzuckerung von Melasse. Nach A. Gräntzdörffer (D. R. P. Nr. 184 644) wird die Melasse auf ungefähr 60° erwärmt und dann so lange über Zucker filtriert, bis ihre Temperatur wieder unter 40° gefallen ist, worauf der Quotient nur noch 54 bis 56 beträgt, indem die Melasse ihren Zucker teilweise an die fertigen Zuckerkristalle abgibt. Der Quotient ist hierbei in sinngemäßen Grenzen unmittelbar eine Funktion der Temperatur, bis zu der die Abkühlung erfolgt. Das schnellste Wachsen der Kristalle tritt bei einer Temperatur von 40 bis 50° ein. Eine einfache Vorrichtung zur Ausübung dieses Verfahrens zeigt Fig. 12. Der Ablauf wird in einem Behälter *a* gesammelt, indem er auch gleichzeitig erwärmt werden kann. Von hier gelangt er in die Filtervorrichtung *b*, deren filtrierender Stoff b^1 aus Zucker besteht. Die filtrierte Masse fließt in einen Sammelkasten *c* und wird von hier durch eine Pumpe *d* wieder dem Behälter *a* zugeführt, von wo der Kreislauf von neuem beginnen kann, wenn der Quotient noch nicht den gewünschten niedrigen Grad erreicht hat. Die Heizvorrichtung des Sammelbehälters *a*, falls dieser mit einer solchen versehen ist, wird während des Kreislaufs natürlich abgestellt. Der Umlauf wird so lange fortgesetzt, bis die Melasse die gewünschte Temperatur bez. den gewünschten Quotienten besitzt.

Fig. 12.



Melassefutter bespricht H. Briem (Centr. Zucker. 1907, 1203). Beachtenswert ist, daß der Produktionswert der Futterstoffe nicht bloß von dem Gehalt derselben an verdaulichen Nährstoffen abhängt, sondern mitbestimmt wird von der physikalischen Beschaffenheit des Zellgewebes und von der Anwesenheit unverdaulicher sog. inkrustierender

Stoffe. Alle jene Umstände, welche die Kau- und Verdauungsarbeit erhöhen oder die Auflösung und Resorption der in den Zellen eingeschlossenen Nährstoffe verzögern, setzen den Produktionswert des Futters herab. In der Melasse ist der Zucker in aufgelöstem Zustande, der gegenüber anderer gleichwertiger Stoffe, z. B. die Kohlenhydrate im Heu und Stroh, dem Melasse-Zucker zum Vorteil gereicht. Nach Kellner betrug für 1 k verdauten Nährstoffes der Zulage zum Grundfutter der Fleisch- und Fettansatz:

		Stärkemehl = 100 ergibt Verhältnisziffern
Für Weizenstroh	68 g	31
„ Wiesenheu	159	74
„ Stärkemehl	217	100
„ Strohstoff (extrah.) . . .	247	114
„ Melasse	265	122

Die Amidsubstanzen der Melasse von W. Völtz (Z. Zucker. 1907, 681) können die Rolle der Proteine im Stoffwechsel der erwachsenen Wiederkäuer im vollen Umfange übernehmen. Es ist höchst wahrscheinlich, daß der Organismus des Wiederkäuers die Fähigkeit besitzt, sich aus einer sehr beschränkten Anzahl von Amidsubstanzen alle diejenigen hochmolekularen N-Verbindungen aufzubauen, zu deren Aufbau er seiner Natur nach überhaupt befähigt ist.

Melasse als Futtermittel. Nach A. v. Werter (Österr. Zucker. 1907, 688) sind zur Erzeugung von Melassefutter nur Futtermittel bekannter Verdaulichkeit in einwandfreier Qualität zu verwenden und zu garantieren. Eine Beimengung minderwertiger Füllmaterialien, deren etwaiges Vorhandensein durch mikroskopische Untersuchung nachzuweisen wäre, ist als Betrug zu ahnden. Der Käufer hat das Recht, vom Verkäufer Ersatzware in gegebener Garantie zu verlangen, oder von jeder weiteren Lieferung abzustehen, als wenn kein Abschluß erfolgt wäre. Der Verkäufer hat überdies Garantie für den Gehalt an organischen Stickstoffsubstanzen, Fett und Zucker zu leisten, ein konstatierter Mindergehalt ist wie bei käuflichen Kraftfuttermitteln in Abrechnung zu bringen. Der Wassergehalt darf 18 Proz. nicht übersteigen.

Melassefütterung besprechen Pauly (Z. Zucker. 1907, 360), Vibrans (das. S. 363) und Preissler (das. S. 367).

Abwasser. Zur Reinigung der Abwässer von Zuckerfabriken leitet A. Girke (D. R. P. Nr. 179012) die Abwässer vereint oder in bekannter Art nach Gruppen geschieden in Teiche, in denen sie ohne Kalkzugabe einer freiwilligen Vergärung überlassen werden, worauf die so vorgegorenen Abwässer, ebenfalls vereint oder getrennt, mittels Rinnen in besondere Teiche für die Hauptgärung übergeleitet werden. Auf dem Wege dahin werden sie in den Rinnen bez. in einer Mischrinne behufs Abstumpfung der bei der Vorgärung entstehenden freien Säure mit zuströmender Kalkmilch unter Benutzung eines Luftgebläses auf das Innigste verrührt. Dieses von den durchströmenden Wässern mittels Schaufelrades oder in sonst geeigneter Weise an-

getriebene Luftgebläse ermöglicht ein so vollkommenes Durchmischen der spezifisch schwereren Kalkmilch mit den leichteren Abwässern, wie es erforderlich ist, um ein vollständiges Abstumpfen der bei der Vorgärung entstandenen freien Säure in allen Teilen der vorvergorenen Abwässer zu erreichen. Die Folge davon ist eine vollkommene Vergärung der Abwässer in den Teichen für die Hauptgärung. Die freiwillige Vorgärung findet zweckmäßig in bekannter Art in einem System von Teichen statt, in welchem die Abwässer sowohl ihre mechanischen Verunreinigungen absetzen, als auch unter dem Einfluß der Berührung ihrer großen Oberfläche mit der Luft eine durchgreifende saure Gärung erleiden, die in dem Maße abnimmt, als die entstehende freie Säure zunimmt. — Es können die vorvergorenen Abwässer vor der Kalkmilchzuführung in einer Mischrinne vereinigt werden, oder aber sie werden, noch getrennt, in Sonderrinnen mit der Kalkmilch innig gemischt und dann in gemeinsame oder getrennte Teiche für die künstlich angeregte Hauptgärung geleitet. Vorzuziehen ist indessen die Vereinigung der vorvergorenen Abwässer vor der Kalkmilchzugabe in einer Mischrinne. Letztere wird in bekannter Art mit Prellblechen ausgestattet, um durch Wirbelbildung die Mischung zu erneuern. Zu demselben Zweck können, wo es die örtlichen Verhältnisse gestatten, Wasserräder bekannter Art in den Rinnen angeordnet werden, die gleichzeitig das Berühren der Abwässer mit der Luft begünstigen. — Nach Verlauf der Hauptgärung wird in den wieder stark sauren, trüben, dunkelfarbigen Wässern, welche massenhaft mit kleinpflanzlichen Organismen sowie schlickbildenden Schwebestoffen behaftet sind, durch die an sich bekannte Zugabe von Kalk, schwefelsaurer Tonerde und freier Kieselsäure ein anfangs höchst voluminöser (aber wegen seines Gehaltes an Kieselsäure spezifisch schwerer) Niederschlag erzeugt. Die Zugabe dieser Chemikalien soll wiederum mittels Einrichtungen erfolgen, wie sie für die Kalkmilchverrührung Anwendung finden, um eine vollkommene Mischung der Abwässer zu gewährleisten. Die Kalkzugabe ist so berechnet, daß sie zur Neutralisierung des Wassers mindestens ausreicht und die in dem zugegebenen Tonerdesalz enthaltene Menge Tonerdehydrat gleichzeitig auszufällen vermag. Das sich flockig ausscheidende Aluminiumhydrat im Verein mit der vorhandenen, unlöslich gewordenen Kieselsäure bewirken die Einhüllung aller zur Ausscheidung befähigten Schwebestoffe. Das Absetzen erfolgt dann in bekannter Weise in einer Reihe von Absetzteichen. Das aus dem letzten Teich kommende Wasser ist aber meist noch nicht so weit gereinigt, daß es unbeanstandet in die Vorfluter abgelassen oder als Betriebs- oder Gebrauchswasser benutzt werden kann. Es wird daher noch durch eine Bodenfiltration gereinigt.

Chemisch-biologische Untersuchungen der Elbe und der Saale wurden von F. Ehrlich und Kolkwitz (Z. Zucker. 1907, 478) ausgeführt, mit besonderer Rücksicht auf den Einfluß der Zuckerfabriken. Das Gesamtergebnis der mehrjährigen Untersuchungen der Elbe und eines Teiles der Saale läßt sich dahin zusammenfassen,

daß in den Jahren 1903 bis Anfang 1907 ernsthafte Kalamitäten, welche auf schlechte Beschaffenheit des Flußwassers zurückzuführen gewesen wären, wenigstens zur Zeit der Probenahmen, nicht zu beobachten waren. Diese Wahrnehmungen beziehen sich sowohl auf die Zustände im Sommer und Winter, als auch auf diejenigen bei niedrigem, mittlerem und hohem Wasserstand, aber nicht auf den Zustand beim Vorhandensein einer sich über den ganzen Verlauf der Elbe ausdehenden Eisdecke, da eine solche sich in den verhältnismäßig milden Wintern bis 1906 nicht gebildet hatte; erst zu Anfang 1907 bot sich Gelegenheit, die Elbe bei Eisstand zu beobachten, der jedoch nur von Wittenberge bis kurz vor Hamburg reichte. Auch bei dieser veränderten Sachlage waren keine Mißstände zu beobachten. — Was zunächst die chemischen Untersuchungen der Elbe und Saale während der sechs beschriebenen Reisen anbetrifft, so war zu allen Zeiten die Versalzung der Elbe durch die in die Saale einmündenden Abwässer aus Salzbergwerken, Kalifabriken u.dgl. deutlich wahrnehmbar und bildete das hervorstechendste Merkmal der Ergebnisse der chemischen Analyse[1]). Der Salzgehalt der Unterelbe von Barby an zeigte sich dementsprechend abhängig von den Zuflüssen der Saale und war meist umgekehrt proportional den Wasserständen. — Den anorganischen Verunreinigungen gegenüber traten die Verschmutzungen des Elbwassers durch organische Stoffe zurück. Bei hohem Wasserstande wurden solche im ganzen Laufe der Elbe wenig wahrgenommen. Bei mittlerem und niedrigem Wasserstand dagegen zeigte sich der verunreinigende Einfluß von städtischen Abwässern, z. B. unterhalb Dresden und Dessau, deutlich. Durch die chemische Analyse ließen sich indes organische Verschmutzungen durch derartige Abwässer prägnant und über den ganzen Querschnitt verteilt nur unterhalb Dresden nachweisen, wo meist der geringste Sauerstoffgehalt und die höchste Permanganatzahl des Elbwassers auf der ganzen Strecke zwischen Schandau und Hamburg beobachtet wurde. Äußerlich waren diese Verschmutzungsherde durch dumpferen Geruch des Wassers, deutliche Ammoniakreaktion und namentlich unterhalb Dresden durch üppige Vegetation von Abwasserpilzen, besonders des Sphaerotilus, erkennbar; doch waren selbst hier bereits in einer Entfernung von 10 bis 20 km für die chemische Analyse alle Spuren der Einwirkung der Abwässer fast vollkommen verwischt. Ähnlich verhielt es sich mit dem Einfluß der Abwässer von Zuckerfabriken auf die Beschaffenheit des Elb- und Saalewassers. Bei hohem Wasserstande gegen Ende der Betriebszeit (Dezember 1903) war ein solcher im ganzen Laufe der Elbe überhaupt nicht wahrnehmbar. Niedriger Wasserstand November bis Dezember 1904 ließ lokale Einwirkungen von Zuckerfabrikabwässern in der Saale an ihrer Mündung und in der Elbe vor Magdeburg etwas mehr hervortreten; doch verschwanden dieselben bald unterhalb der Ein-

1) Vgl. Fischer: Das Wasser, seine Verwendung, Reinigung und Beurteilung, 3. Aufl. S. 287.

mündungsstellen, und nur noch eine als sporadisch zu bezeichnende Vegetation von Abwasserpilzen deutete weiterhin an dem betreffenden Ufer die stattgefundene organische Verschmutzung des Wassers an. — Sehr charakteristisch für die Art der Einwirkung von Zuckerfabrikabwässern auf Flußwasser überhaupt waren die Verhältnisse, die sich November 1905 auf großen Strecken der Elbe vorfanden. Hier trat die Verschmutzung des Elbwassers seitens der böhmischen Zuckerfabriken durch Auffinden treibender Rübenreste, durch dumpfigen Geruch des Wassers und üppige Sphaerotilusflora von Schandau bis unterhalb Dresden zutage, wo sich zu ihr noch die ziemlich starke Verunreinigung durch die Dresdener Abwässer addierte. Aber auch auf dieser Reise wurden die Einflüsse dieser beiden Verschmutzungsherde im weiteren Laufe der Elbe bis zur Einmündung der Saale verwischt gefunden, wohl wesentlich infolge der immer stärkeren Wasserführung des Flusses, die im Verein mit der Selbstreinigung bewirkte, daß von den Abwässern der auf deutschem Gebiet liegenden Zuckerfabriken bis zur Saalemündung im Elbwasser kein Einfluß mit Sicherheit nachzuweisen war. — Das Saalewasser dagegen zeigte an einzelnen Stellen deutliche Anzeichen der Einwirkung von Zuckerfabrikabwässern, namentlich an den Wehren durch Bildung großer Schaumberge auf dem Wasser und einen Geruch, der an Rüben erinnerte. Doch ist hierbei besonders zu betonen, daß auch im Sommer, also zu einer Zeit, wo die Zuckerfabriken nicht arbeiten, die Saale durch organische Stoffe vielfach verunreinigt wird und sich dann ebenfalls an den Wehren ein deutlich rübenähnlicher Geruch beobachten läßt, der offenbar nicht von Rüben, sondern von sonstiger pflanzlicher Vegetation und stark humushaltigem Boden herrührt. Ließ sich auf dieser Reise der Einfluß von Zuckerabwässern bis Magdeburg wenn auch nicht durch die chemische, so doch durch die äußere Beschaffenheit und durch die biologische Untersuchung des Elbwassers einigermaßen verfolgen, so hörte derselbe jedenfalls unterhalb Magdeburg sehr bald auf, und im ganzen weiteren Laufe der Elbe war sonst keine bemerkenswerte organische Verschmutzung nachzuweisen, ebensowenig wie etwa ein unangenehmer Geruch des Wassers, der auch nur entfernt an Rüben erinnerte. Auf dieser wie auf allen früheren Reisen zeigte das am Hamburger Wasserwerk geschöpfte Wasser die Eigenschaften eines normalen Flußwassers und nur wenig erdigen Geruch. Der Sauerstoffgehalt des Elbwassers während der fünften Reise war ebenfalls ein durchaus normaler und betrug zwischen 6 und 8 cc im Liter, d. h. durchschnittlich mehr, als im Sommer bei niedrigem Wasserstande beobachtet war. Auch während der sechsten Reise, wo zwischen Wittenberge und Hamburg eine zusammenhängende Eisdecke vorhanden war, war der Sauerstoffgehalt ein befriedigender; freilich waren zu dieser Zeit nur noch wenige, nämlich 70 Zuckerfabriken (in ganz Deutschland) im Betriebe. Ganz besonders zu betonen ist ferner die Tatsache, daß auf der Winterreise 1905, während deren die Zuckerfabriken ihre intensivste Tätigkeit entfalteten, die Oxydierbarkeit des

Elb- ebenso wie des Saalewassers nicht höher, sondern im Gegenteil im Mittel wesentlich geringer war als auf allen früheren Reisen und bedeutend weniger gegenüber den im Sommer 1904 und 1905 gefundenen Werten betrug, so daß daraus zur Genüge hervorgeht, daß man den Abwässern der Zuckerfabriken nicht ohne weiteres eine Erhöhung der Oxydierbarkeit des Elbwassers zur Last legen kann, sondern daß dafür auch andere Umstände maßgebend sein können.

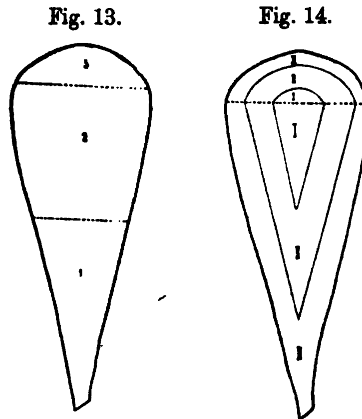
Bericht über die Arbeiten der staatlichen Kommission zur Prüfung der Reinigungsverfahren von Zuckerfabrikabwässern in den Kampagnen 1904/05 und 1905/06 (Z. Zucker. 1907, 109).

Untersuchungsverfahren. Verteilung des Zuckers und Nichtzuckers in der Rübe. J. Urban (Z. Böhmen 32, 17) untersuchte verschiedene Teile der Rübe (Fig. 13 u. 14). Das durchschnittliche Gewicht der Teile war:

1. = 105 g
2. = 547 „
3. = 205 „
} 857 g

I. = 55 g
II. = 245 „
III. = 500 „
} 800 g

100 Teile der frischen Wurzeln enthielten Proz.:


Fig. 13. Fig. 14.

Einzelne Bestandteile	Spitze	Mitte	Kopf	I.	II.	III.
Trockensubstanz	21,68	22,54	22,34	21,85	22,97	20,81
Zucker	15,80	17,30	15,80	17,90	18,30	16,60
Reine Asche	0,383	0,379	0,462	0,363	0,292	0,427
Gesamtstickstoff	0,094	0,105	0,173	0,100	0,094	0,148
Eiweißstickstoff	0,057	0,064	0,103	0,059	0,056	0,084
Ammoniak- u. Amid-Stickstoff	0,004	0,008	0,012	0,006	0,006	0,010
Betainstickstoff	0,023	0,022	0,030	0,019	0,022	0,031
Schädlicher Stickstoff	0,033	0,033	0,058	0,035	0,032	0,054
K_2O	0,156	0,148	0,160	0,138	0,118	0,173
Na_2O	0,025	0,033	0,059	0,058	0,029	0,032
CaO	0,056	0,062	0,092	0,047	0,044	0,076
MgO	0,038	0,035	0,040	0,026	0,025	0,023
$(FeAl)_2O_3$	0,018	0,008	0,007	0,010	0,017	0,016
P_2O_5	0,059	0,058	0,057	0,042	0,037	0,062
SO_3	0,030	0,028	0,029	0,033	0,025	0,038
Cl	0,006	0,007	0,016	0,009	0,004	0,007

Brühverfahren und Salzwasserdigestion. Versuche von H. Zscheye (D. Zucker. 1907, 442 u. 544) ergaben, daß die Salz-

wasserdigestionen höheren Zuckergehalt ergeben, als die heißen wässerigen Digestionen, und daß die Polarisation mit zunehmender Konzentration der Salzlösung steigt, bis sie bei 29,5 Brix konstant wird. Für Rübenuntersuchungen ist die Digestion mit Kochsalzlösung nicht verwendbar.

Fehlerquellen bei der Rübenuntersuchung. A. Herzfeld (Centr. Zucker. 1907, 1173) bemerkt, daß die hauptsächlichsten Fehler der älteren Methoden, überall genügend feinen Brei als selbstverständlich vorausgesetzt, darin zu suchen sind, daß zu starker Alkohol verwendet, der Bleiessig nicht von Anfang an zugesetzt, bei der Digestion erst kurz vor dem Filtrieren zur Marke aufgefüllt wurde, während sowohl bei alkoholischer als auch bei wässeriger Digestion Zusatz des Bleiessigs von Anfang an, sowie Auffüllen zur Marke schon vor Beginn der Digestion vorzunehmen ist. Bei der wässerigen Digestion ist nur das halbe Normalgewicht zu Hundert zu verwenden, um den Luftfehler zu vermeiden und den Fehler, der aus dem Markvolumen folgen kann, zu verkleinern. Zu diesen Fehlerquellen kommt als bisher nicht beachtet, der mögliche Einfluß zu großen Bleiessigüberschusses, der darauf beruht, daß hierdurch linksdrehende Körper in den Extrakt übergehen.

Die Zuckerbestimmung in der Rübe nach Sachs-Le Docte und die Presse Sans-Pareille bespricht F. Sachs (D. Zucker. 1907, 461). Zur Feststellung, ob der Brei für die kalte Digestion fein genug ist, wird der Rübenbrei einerseits sofort untersucht und andererseits nach einer längeren Digestion oder auch nach Erhitzen. Sobald sich eine Differenz zeigt, ist der Brei für die kalte Digestion nicht mehr fein genug.

Alkoholische Digestion. Nach Pellet (Bull. Assoc. 24, 375) läßt sich Rübenbrei der Presse Sans-Pareille (26 g zu 200 cc) mit kaltem Alkohol von 80 Proz. und bei 2 bis 3 cc Bleiessigzusatz mit denselben Resultaten untersuchen wie mit kaltem Wasser.

Rübenuntersuchung. Nach H. Claassen (Z. Zucker. 1907, 318) geben bei völlig richtiger Ausführung alle direkten Untersuchungsmethoden: wässerige oder alkoholische, warme oder kalte Digestionen und Extraktionen, innerhalb der unvermeidlichen Fehlergrenzen von etwa $\pm$ 0,1 übereinstimmende Zahlen. Allein die Tatsache, daß die alkoholische Extraktion bei völliger Erschöpfung des Rübenbreies denselben Gehalt an Polarisation ergibt, wie die heiße wässerige Digestion, beweist, daß der Alkohol genau die polarisierenden Stoffe löst und auch nach Zusatz richtiger Bleiessigmengen in Lösung behält, wie das Wasser. Der Unterschied zwischen den einzelnen Methoden liegt nur darin, daß bei der einen die polarisierenden Stoffe leichter gelöst oder schneller gleichmäßig in der Flüssigkeitsmenge verteilt werden als bei der anderen, daß also die endgültige Extraktion oder gleichmäßige Diffusion bei der einen mit großer Sicherheit leicht zu erreichen ist, bei der anderen nur unter Aufwendung großer Mühe einem erfahrenen Analytiker gelingt.

Wenn von der wissenschaftlich einwandfreien Extraktion, bei der die Kontrolle auf absolute Richtigkeit möglich ist, abgesehen wird, so steht in Bezug auf Leichtigkeit und Sicherheit die Ausführung die heiße wässerige Digestion obenan; dann folgt in sehr weitem Abstand die kalte wässerige Digestion, wiederum in größerem Abstande davon, die heiße, alkoholische Digestion und ganz unbrauchbar für den gewöhnlichen Analytiker ist die kalte, alkoholische Digestion.

Bestimmung des Zuckergehaltes in der Rübe. A. Schöne (Centr. Zucker. 1907, 846) bespricht das Verfahren von Steffen. In einem tarierten Topf von 4 bis 5 *l* Inhalt werden 500 g Rübenscheiben in etwa 2 *l* kochendes Wasser eingetragen und bei einer Temperatur von 80 bis 83° 10 Minuten digeriert. Sodann läßt man unter bisweiligem Umrühren auf 20° abkühlen, fügt 50 cc Bleiessig hinzu und bringt den Inhalt des Topfes auf ein Gewicht von 2500 g. Nach gutem Durchmischen werden von der mit dem Bleiessigniederschlage gleichmäßig durchsetzten Flüssigkeit 100 g in einem 100 cc Kolben eingewogen, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, durchgemischt, abfiltriert und polarisiert. — Das Verfahren soll gut sein, was P. Herrmann (das. S. 874) bezweifelt.

Bestimmung des in den Betrieb eingeführten Zuckers. M. W. K. (D. Zucker. 1907, 950) findet, daß die heiße wässerige Digestion wohl bei absolut normalen Rüben am Platze sein mag, aber zu Irrtümern und Täuschungen Veranlassung gibt, wenn die Rübe Raffinose und sonstige optisch-aktive Substanzen enthält, die in heißem Wasser leicht, in kaltem dagegen und in Alkohol nahezu oder ganz unlöslich sind.

Den Einfluß des basischen Bleiacetats auf das Drehungsvermögen des Zuckers in wässeriger Lösung untersuchten F. Bates und J. C. Blake (Z. Zucker. 1907, 314).

Die Bestimmung des Zuckers in Rübensäften nach der Gewichtsmethode mit Hilfe der Frühlingschen Substitutionspipetten empfiehlt J. Bohle (D. Zucker. 1907, 709).

Protokoll der fünften Versammlung der internationalen Kommission für einheitliche Methoden der Zuckeruntersuchung am 3. und 4. August zu Bern (Österr. Zucker. 1907, 61 bis 162). Auf dieses umfangreiche Schriftstück und auf den Sitzungsbericht der Versammlung der Handelschemiker zu Berlin am 14. Mai 1907 muß verwiesen werden.

Einheitliche internationale Vorschriften für die Probenahme von Zuckern bespricht F. G. Wichmann (Z. Zucker. 1907, 75).

Zur Wasserbestimmung in Füllmassen und Sirupen empfiehlt H. Main (Z. Zucker. 1907, 1008) das Abbesche Refraktometer. Es ist nur notwendig, 2 oder 3 Tropfen des Sirups zwischen die

Prismen des Instruments zu bringen, die Linie der totalen Reflexion (Grenzlinie) einzustellen und den Brechungsindex abzulesen, aus welchem der Prozentgehalt an Wasser gefunden wird unter Bezugnahme auf eine angegebene Tabelle.

Wirklicher und scheinbarer Wassergehalt von Zuckerprodukten. E. O. v. Lippmann (Z. Zucker. 1907, 860; D. Zucker. 1907, 931) berichtet über Schwierigkeiten bei der Inbetriebsetzung des Claassenschen Verfahrens der Nachprodukten-Aufarbeitung, als deren Ursache ungewöhnliche Erscheinungen hinsichtlich der Differenz zwischen wahrer und scheinbarer Trockensubstanz erkannt wurden. Es stützt sich die übliche Kontrolle des Verfahrens darauf, daß der Muttersirup beim Ausfüllen 10 Proz. Wasser enthalten soll, was 90 Proz. wahrer Trockensubstanz, und nach allgemeiner Erfahrung 93 bis 93,5° Brix entspricht, und der letzte Muttersirup 15 bis 16 Proz. Wasser, was 84 bis 85 Proz. wahrer Trockensubstanz und 88,5 bis 89° Brix entspricht. Die Differenz zwischen wahrer und scheinbarer Trockensubstanz soll also, gemäß allgemeiner Annahme, 3 bis 3,5 bez. 3,5 bis 5° Brix betragen, im Mittel demnach $3^1/_4$ bez. $4^1/_4$° Brix; dementsprechend soll, wenn der wahre Wassergehalt 10 Proz. beträgt, der scheinbare im Mittel $6^3/_4$, und wenn der wahre 15 bis 16 Proz. beträgt, der scheinbare im Mittel $11^1/_4$ gefunden werden. — Die von Hübener ausgeführten Versuche ergaben nun ein auffälliges Resultat, indem auf 100 Analysen 78 nur Differenzen von 0 bis 1 Proz. und 17 solche von 1 bis 2 Proz. erkennen ließen, während in fünf Fällen die wirkliche Trockensubstanz nicht kleiner als die scheinbare war, sondern um 0,1 bis 0,2 Proz. größer.

Wahre und scheinbare Reinheit bespricht H. Pellet (Centr. Zucker. 1907, 1333), Gröbe (das. 1001), H. Claassen (das. S. 1023) und J. Weisberg (das. S. 1124) die Bestimmung der wahren Reinheit aus der scheinbaren.

Den wahren Wert der Clergetmethode prüfte Th. Koydl (Österr. Zucker. 1907, 375 u. 889). Seine Versuche ergaben, daß eine Pluspolarisation, wie sie die Clergetmethode als Regel ergibt, tatsächlich zumeist nur in rein aus dem Raffineriebetriebe stammenden Sirupen von relativ hoher Reinheit vorkommt, während in allen übrigen Zwischen- und Restprodukten eine Minuspolarisation auftritt, d. h. der wahre Zuckergehalt aller dieser Produkte liegt höher als die Clergetzahl, meist sogar höher als die einfache Polarisation. Bei Melassen und Osmosewässern kann in einzelnen Fällen diese Differenz bis zu 5 Proz. betragen. Hier also gibt die Clergetmethode noch unrichtigeren Aufschluß über den wahren Zuckergehalt als die einfache Polarisation. Dieselbe sollte mindestens für Zwecke des Handels dorthin verwiesen werden, wo sie hingehört: zur Untersuchung nur hochwertiger, zweifellos raffinosehaltiger Produkte der Saccharat-Entzuckerungsverfahren. Für unreine Produkte des normalen Raffineriebetriebes gibt die gewichtsanalytische Methode richtigere Resultate.

Die Clergetformel bespricht F. W. Graeger (Z. Böhmen 32, 57). Darnach macht man bei der Clergetbestimmung raffinosehaltiger Melassen zwei Fehler: Einmal ist die direkte Polarisation durch Anwendung des Klärmittels zu niedrig, andererseits die invertierte Polarisation durch zu wenig verwendete HCl zu hoch, doch kompensieren sich vielleicht diese Fehler.

Die Zuckerbestimmung in Osmosewässern und Melassen nach dem Clergetverfahren. Nach Versuchen von K. Andrlik (Z. Böhmen 31, 491) ist die bloße Clergetsche Methode zur Bestimmung der Saccharose in Melassen und Osmosewässern wegen der Anwesenheit anderer optisch wirksamer Substanzen nicht geeignet, ein nicht geringer Teil der durch letztere verschuldeten Fehler läßt sich durch Polarisation von Chlorwasserstofflösungen der Melassen und Osmosewässer vor und nach der Inversion eliminieren. Auf solche Weise wird auch jener Teil der Saccharose festgestellt, welcher durch die erwähnten Substanzen in seiner Polarisation verdeckt ist. Diese Methode ergibt etwas höhere Resultate, als die gewöhnliche Inversions-Polarisation, aber diese Ergebnisse sind richtiger.

Die Spaltung der Raffinose in Rohrzucker und Galaktose untersuchte C. Neuberg (Z. Zucker. 1907, 440).

Zum Nachweis kleiner Mengen von Raffinose verwenden C. Neuberg und F. Marx (Z. Zucker. 1907, 453) die Spaltbarkeit der Raffinose durch Emulsion. Nach R. Ofner (Z. Böhmen 31, 326) liefert die Raffinose nach dreistündigem Kochen mit 3proz. Schwefelsäure im Wasserbade die der Theorie entsprechende Menge an Galaktose, welche in Form ihres schwerlöslichen und charakteristischen Methylphenylhydrazons abgeschieden wird.

Zuckerbestimmung in getrockneten Schnitzeln bespricht J. G. Slobinski (Z. Zucker. 1907, 869). — Nach F. Strohmer und O. Fallada (Österr. Zucker. 1907, 224) gibt die heiße wässerige Digestion zu hohen Zuckergehalt.

Die Schnelligkeit der Oxydation von Zucker mittels Schwefelsäure beim Kjeldahl'schen Verfahren untersuchte J. Milbauer (Z. Böhmen 31, 350).

Statistik.

Zucker-Gewinnung und -Besteuerung im deutschen Zollgebiet während des Betriebsjahres 1. September 1906 bis 31. August 1907.

(Vgl. J. 1906, 276.)

Betriebsergebnisse der Zuckerfabriken.

Verwaltungs-Bezirke	Zahl der im Betrieb gewesenen Fabriken	I. Es sind im Betriebsjahre 1906/07 (1. Sept. 1906 bis 31. Aug. 1907) verarbeitet worden: Rohe Rüben	Roh-zucker	Ver-brauchs-zucker	Zucker-abläufe
					Rüben-
Ost- und Westpreussen	19	7 649 894	875	—	—
Brandenburg	13	5 713 920	—	—	—
Pommern	11	7 818 487	—	—	—
Posen	20	16 409 555	66 950	—	—
Schlesien	52	19 002 699	920 884	2 992	16 963
Prov. Sachsen	106	36 861 140	827 624	3	15 840
Schleswig-Holstein	2	190 940	—	—	—
Hannover	40	12 220 284	27 453	—	—
Westfalen	5	1 281 248	551	—	—
Hessen-Nassau	2	592 368	50	—	—
Rheinland	10	5 322 376	213 462	24 255	50 207
Preussen	280	113 062 911	2 057 849	27 250	83 010
Bayern	3	1 551 927	206 760	1 758	—
Sachsen	4	1 376 026	30 763	50	—
Württemberg	3	827 587	174 520	77 579	—
Baden und Elsass-Lothringen	2	785 720	225 657	—	—
Hessen	5	1 844 674	21 574	53 107	—
Mecklenburg	11	5 858 218	33	—	—
Thüringen	7	1 833 040	—	—	3 651
Braunschweig	30	7 707 448	519	778	9 345
Anhalt	24	7 017 858	1 500	—	—
Zusammen 1906/1907	369	141 865 359	2 719 175	160 522	96 006
					Zucker-
Westpreussen und Pommern	3	—	2 060 100	13 414	—
Schlesien	2	—	485 654	1 332	—
Prov. Sachsen	9	—	5 291 470	709	—
Schleswig-Holstein	2	—	766 564	1 139	—
Hannover	2	—	21 139	—	—
Westfalen	2	—	28 563	—	—
Rheinland	8	—	755 047	5 019	—
Preussen	28	—	9 358 537	21 613	—
Bayern	2	—	981 177	—	—
Sachsen	3	—	9 728	37 788	—
Braunschweig	5	—	502 676	2 521	—
Baden und Thüringen	2	—	130 924	—	—
Anhalt und Hamburg	2	—	794 034	682	—
Zusammen 1906/1907	42	—	11 777 076	62 604	—
					Melasse-Ent-
Preussen	3	—	43 154	—	1 075 629
Andere Bundesstaaten	3	—	644 784	28 412	1 292 365
Zusammen 1906/1907	6	—	687 938	28 412	2 368 994
					Zucker-Fabriken
Im deutschen Zollgebiet	417	141 865 359	15 184 189	251 538	2 465 000

(Mengen in hk = 100 k.)

II. Es sind im Betriebsjahre 1906/1907 (1. Sept. 1906 bis 31. Aug. 1907) gewonnen worden

Rohzucker aller Produkte	Verbrauchszucker						
	Kristallzucker	granulierter Zucker	Brotzucker	Platten-, Stangen- und Würfelzucker	gemahlene Raffinade	gemahlener Melis	Zusammen (einschl. Zuckerwaren)
zucker-Fabriken.							
1 006 484	32 594	—	—	—	—	7	32 601
837 740	56	—	—	—	6 492	—	6 714
1 204 816	7 147	347	—	—	—	7 688	15 182
2 414 547	3 365	—	—	—	16 965	24 920	180 141
2 492 279	74 793	317 628	63 585	104 639	372 146	167 775	1 215 442
5 031 781	252 276	482 941	2	49 438	56 561	236 547	1 098 339
29 663	32	3	—	—	—	—	35
1 633 890	192 788	—	—	725	135	14 896	209 306
107 213	73 793	—	—	551	—	—	74 344
87 295	223	—	—	—	—	—	223
606 133	133 355	—	11 410	124 540	35 110	—	333 471
15 541 341	770 422	800 914	74 947	279 893	487 409	451 833	3 162 798
240 779	34 275	—	59 627	43 960	9 664	19 215	184 477
166 484	—	—	—	—	3 015	41 396	51 996
144 033	15 471	—	63 182	52 643	21 018	2 701	210 016
8 135	54 528	—	86 488	120 878	46 283	—	310 017
193 432	87 034	—	—	8 672	—	45 607	141 313
799 280	40 424	10 578	—	—	—	6 833	57 835
288 515	260	—	—	—	—	—	260
1 088 338	38 243	—	—	1 750	4 952	—	44 945
888 316	3 578	58 867	34 109	—	—	39 540	138 466
19 360 658	1 044 235	869 859	318 353	507 791	572 336	607 135	4 302 123
Raffinerien.							
21 574	5 691	931 556	130 012	125 428	210 519	344 267	1 844 262
750	—	72 497	76 089	12 937	122 871	118 315	403 710
40 267	1 015 674	1 402 089	364 784	589 534	248 646	723 790	4 784 471
—	15 596	211 222	42 337	141 579	90 544	162 910	693 089
—	—	—	—	—	—	—	18 751
—	—	162	—	—	—	—	27 596
—	77 028	188 337	81 043	182 902	73 916	14 221	682 086
62 591	1 113 989	2 805 863	694 215	1 052 380	740 996	1 362 503	8 453 865
—	92 892	—	149 684	461 188	125 768	3 158	891 768
—	2 533	7 538	1 006	6	437	2 441	37 096
1 020	112 137	10 044	118 496	36 980	82 780	92 531	460 421
—	30 217	—	25 868	41 013	16 562	770	117 473
—	55 627	418 585	54 011	67 862	40 995	96 667	740 697
63 611	1 407 445	3 242 025	1 048 225	1 658 929	1 007 488	1 558 060	10 701 320
zuckerungs-Anstalten.							
32 729	377 311	—	—	—	—	71 928	449 239
33 995	328 122	26 835	62 587	119 215	56 020	476 286	1 101 149
66 724	705 433	26 835	62 587	119 215	56 020	548 214	1 550 388
überhaupt.							
19 490 933	3 157 113	4 138 719	1 424 115	2 285 935	1 635 844	2 713 399	16 553 331

Verarbeitung von Rüben zur Zuckergewinnung.

Verwaltungs-Bezirke	Zahl der Betriebe	Dampfmaschinen Zahl	Dampfmaschinen Pferdestärken	An Rüben wurden im Betriebsjahre 1906/1907 (1. Sept. 1906 bis 31. Aug. 1907) verarbeitet t	Durchschnittliche Rübenernte auf 1 ha hk	An Rohzucker wurden gewonnen im ganzen t	An Rohzucker wurden gewonnen durchschnittlich auf 1 hk Rüben k	Zur Herstellung von 1 k Rohzucker waren Rüben erforderlich k
Ost- und Westpreußen . . .	19	319	8 718	764 989	283	113 183	14,80	6,76
Brandenburg . . .	13	205	5 400	571 392	300	84 520	14,79	6,76
Pommern	11	220	7 245	781 849	313	122 169	15,63	6,40
Posen	20	429	15 380	1 640 955	320	254 775	15,53	6,44
Schlesien	52	820	23 751	1 900 270	304	291 856	15,36	6,51
Prov. Sachsen . .	106	1680	37 977	3 686 114	341	542 231	14,71	6,80
Schleswig-Holstein .	2	23	390	19 094	302	2 970	15,56	6,43
Hannover	40	624	15 316	1 222 028	315	183 850	15,04	6,65
Westfalen	5	74	2 370	128 125	280	18 927	14,77	6,77
Hessen-Nassau . .	2	41	730	59 237	276	8 749	14,77	6,77
Rheinland	10	204	5 895	532 238	279	73 513	13,81	7,24
Preußen	280	4639	123172	11 306 291	316	1 696 743	15,01	6,66
Bayern	3	43	2 230	155 193	336	23 704	15,27	6,55
Sachsen	4	64	1 600	137 603	293	19 544	14,20	7,04
Württemberg . . .	3	38	1 200	82 753	352	11 667	14,10	7,09
Baden und Elsaß-Lothringen . . .	2	19	600	78 572	305	12 694	16,16	6,19
Hessen	5	57	2 550	184 467	323	26 987	14,63	6,84
Mecklenburg . . .	11	203	6 732	585 822	297	86 351	14,74	6,78
Thüringen . . .	7	93	2 604	183 304	300	28 880	15,76	6,35
Braunschweig . .	30	444	10 331	770 745	327	113 689	14,75	6,78
Anhalt	24	374	8 412	701 786	355	104 067	14,83	6,74
Überhaupt im deutschen Zollgebiete 1906/1907 . . .	369	5974	159431	14 186 536	317	2 124 326	14,97	6,68

Grosshandelspreise von Zucker und Melasse im Betriebsjahre 1906/1907.
(1. September 1906 bis 31. August 1907.)

(Preise für Rohzucker ohne, für Verbrauchszucker mit Verbrauchsabgabe.)

Handels-Plätze und Sorten	1906		1907				Im Durchschnitt	
	September	November	Januar	März	Mai	Juli	1906/07	1905/06
Rohzucker (88 Proz. Ausbeute)[1] — 1 hk in Mark.								
Braunschweig, Korn- . . .	18,50	16,90	17,13	17,70	19,27	18,70	17,82	16,19
Köln, heller Korn-	20,22	18,29	18,58	19,24	20,76	20,00	19,56	17,79
Magdeburg I Erzeugnis Korn-	18,50	16,76	17,09	17,65	19,30	18,63	18,07	16,21
Stettin	19,20	17,20	17,75	18,45	19,35	19,50	18,67	16,73
Verbrauchszucker[2]) — 1 hk in Mark.								
Köln, mit kleinen Etiketten	40,75	39,00	38,80	39,63	41,20	40,70	49,09	38,59
Magdeburg I (Brot) . . .	39,42	36,85	36,83	37,70	38,95	38,66	38,08	36,45
Stettin I (Brot)	39,75	38,00	38,25	39,00	40,00	39,50	39,13	37,67
Melasse[3]) — 1 hk in Mark.								
Magdeburg zu Brennzwecken	4,71	4,85	4,68	4,45	4,53	—	4,70	5,31

1) Ohne Sack, reine Tara, 3 Monat Ziel. Für Halle liegen Angaben nicht vor. — 2) Ohne Faß, Papier für Zucker; Stettin 3 Monat, Köln und Magdeburg 2 Monat Ziel; in Halle sind Preise nicht festgesetzt, für Braunschweig liegen Angaben nicht vor. — 3) Ohne Tonne, für Braunschweig und Halle liegen Angaben nicht vor.

Zahl, Einrichtung und Arbeitszeit der Rübenzuckerfabriken des deutschen Zollgebiets, Gewinnung und Verarbeitung der Rüben.

Betriebsjahre	Zahl der im Betrieb gewesenen Fabriken	In denselben wurden Dampfmaschinen betrieben: Zahl	In denselben wurden Dampfmaschinen betrieben: mit zusammen Pferdestärken	Von den Fabriken gewannen den Saft mittels: Diffusion	Von den Fabriken gewannen den Saft mittels: anderer Verfahren	An Rüben wurden verarbeitet hk	In einer 12stündigen Arbeitsschicht wurden Rüben verarbeitet hk	Aus den verarbeiteten Rüben wurde gewonnen Rohzucker aller Produkte [1]) hk	Aus 1 hk Rüben wurde gewonnen Rohzucker aller Produkte [1]) k	Zur Herstellung von 1 k Rohzucker waren an Rüben erforderlich [1]) k
1889/90	401	4509	63 753	398	3	98 226 352	1285	12 136 892	12,36	8,09
1894/95	405	5324	94 952	405	—	145 210 295	1811	17 668 051	12,15	8,23
1895/96	397	5320	97 977	397	—	116 728 164	1965	15 375 220	13,11	7,63
1896/97	399	5446	105 788	399	—	137 216 014	1996	17 388 846	12,66	7,90
1897/98	402	5563	114 211	402	—	136 978 915	2159	17 552 287	12,79	7,80
1898/99	402	5630	120 465	402	—	121 506 422	2146	16 270 718	13,37	7,48
1899/1900	399	5645	126 349	399	—	124 393 014	2208	16 912 576	13,58	7,37
1900/1901	395	5738	128 772	395	—	132 539 089	2268	18 747 150	14,14	7,07
1901/1902	395	5789	134 567	395	—	160 128 668	2451	21 823 605	13,63	7,34
1902/1903	393	5811	138 020	393 [2])	—	112 709 776	2320	16 454 435	14,60	6,85
1903/1904	384	5824	140 295	384 [3])	4	126 770 989	2575	18 224 910	14,38	6,96
1904/1905	374	5783	144 411	374 [4])	7	100 712 115	2586	15 030 358	14,92	6,70
1905/1906	376	5851	152 547	376 [5])	8	157 334 779	2614	23 147 792	14,71	6,80
1906/1907	369	5974	159 431	365 [6])	12	141 865 359	2782	21 243 262	14,97	6,68

1) Diese Berechnung bezieht sich nur auf die Fabriken, welche Rüben verarbeiten. Die Gesamtergebnisse aller Fabriken sind S. 265 dargestellt. — 2) Bei einer Fabrik ²/₃ Diffusion, ¹/₃ Steffensches Reinsaftverfahren. — 3) In vier Fabriken ist neben dem Diffusionsverfahren Steffensches Brühverfahren. — 4) Neben dem Diffusionsverfahren in zwei Fabriken Preßverfahren, in fünf Fabriken Steffensches Brühverfahren. — 5) Steffensches Brühverfahren in acht Fabriken. — 6) In vier Fabriken nur Steffensches Brühverfahren, in acht Fabriken neben dem Diffusionsverfahren das Steffensche Brühverfahren.

Gewinnung, Einfuhr, Ausfuhr, Verbrauch und Abgabenertrag von Zucker. (Mengen in hk = 100 k.)

Betriebs-jahre	Zahl der			In diesen Betriebs-anstalten wurde im ganzen gewonnen, in Rohzucker berechnet	Zur Herstellung v. 1 hk Rohzucker waren durchschnittl. an Rüben erforderlich [1]	Einfuhr von Zucker aus dem Auslande, in Rohzucker berechnet	Ausfuhr nach dem Auslande		Nach Abzug der Ausfuhr von der Gewinnung verbleiben für den inländischen Verbrauch	Zum inländischen Verbrauch sind in den freien Verkehr gesetzt worden in Rohzucker berechnet gegen Entrichtung	
	Rübenzucker-fabriken	Zuckerraffinerien	Melasse-Entzuckerungsanstalten				in Rohzucker berechnet	Sirup und Melasse		der Verbrauchs-abgabe	der Verbrauchs-abgabe und des Eingangs-zolles
1897/1898	402	50	6	18 443 996	7,43	12 988	10 418 012	65 768	8 038 972	7 069 387	7 082 375
1898/1899	402	49	6	17 224 291	7,05	12 003	10 102 977	68 621	7 133 317	7 558 980	7 570 983
1899/1900	399	48	6	17 954 785	6,93	12 389	9 761 645	48 593	8 205 529	8 490 645	8 503 034
1900/1901	395	47	6	19 791 183	6,70	13 473	11 442 503	14 969	8 362 153	7 739 684	7 753 157
1901/1902	395	46	6	23 022 464	6,96	19 195	12 164 864	30 682	10 876 795	7 435 201	7 454 396
1902/1903 (13 Monate)	393	45	6	17 890 700	6,30	21 409	11 791 195	81 158	6 120 914	8 098 119	8 119 528
1903/1904	384	46	6	19 211 365	6,60	68 623	8 736 234	19 521	10 543 754	11 303 263	11 371 886
1904/1905	374	48	6	16 054 378	6,27	64 067	7 665 208	12 631	8 453 237	9 596 072	9 660 139
1905/1906	376	43	6	24 007 711	6,55	29 670	11 453 139	31 990	12 584 242	11 256 401	11 286 071
1906/1907	369	42	6	22 420 463	6,68	28 514	11 035 714	27 726	11 413 263	11 583 983	11 612 497

1) Diese Berechnung umfaßt die Gewinnung sämtlicher Zuckerfabriken.

Betriebsjahre	Bevölkerungs-Ziffer für die Mitte des Betriebsjahres	Auf den Kopf der Bevölkerung entfallen in Rohzucker berechnet	Gesamter Abgabenertrag				
			Verbrauchsabgabe (Zuckersteuer u. Zuschlag) und zurückgezahlte Ausfuhrzuschüsse und Steuervergütungen	Zölle	Hiervon ab: Steuervergütungen und Ausfuhr-Zuschüsse	Bleibt Reinertrag der Abgaben	Auf den Kopf der Bevölkerung
			1000 Mk.				Mk.
1897/98	54 168 000	13,07	137 085	445	36 659	100 871	1,86
1898/99	54 938 000	13,78	143 644	416	34 827	109 233	1,99
1899/00	55 835 000	15,23	159 565	429	33 270	126 724	2,27
1900/01	56 697 000	13,67	146 685	456	31 450	115 691	2,04
1901/02	57 478 000	12,97	143 618	714	40 739	103 593	1,80
1902/1903 (13 Monate)	58 512 000	13,88	154 163	776	37 346	117 593	2,01
1903/04	59 432 000	19,13	141 699	1 219	13 211	129 707	2,18
1904/05	60 131 000	16,07	121 177	615	58	121 734	2,02
1905/06	61 048 000	18,49	141 129	535	77	141 587	2,32
1906/07	62 024 000	18,72	145 900	482	55	146 327	2,36

Produktion und vorläufige Produktionsschätzungen in t
(D. Zucker. 1908):

	1907/1908	1906/1907	1905/1906	1904/1905
Deutschland	2 135 000	2 242 000	2 400 800	1 605 400
Österreich	1 417 100	1 330 600	1 492 500	881 500
Frankreich	707 400	747 100	1 094 100	614 800
Rußland	1 403 300	1 433 900	1 012 000	930 600
Belgien	233 800	281 800	327 800	170 800
Holland	171 200	179 400	205 100	136 600
Schweden	109 500	155 700	122 400	84 100
Dänemark	52 000	67 000	67 000	44 900
Andere Länder	300 000	250 000	222 500	200 000
Europ. Rübenzucker zusammen	6 529 300	6 687 500	6 944 200	4 668 700
Rohrzuckerernten (Willett & Gray)	7 243 500	7 360 200	6 735 100	4 594 800
Vereinigte Staaten Rübenzucker (Willett & Gray)	410 000	433 000	283 700	209 700
Zusammen	14 182 800	14 480 700	13 963 300	9 473 200

Die Rübenzuckerindustrie Frankreichs 1892/93 bis 1906/07.

Betriebsjahr	In Betrieb befindliche Fabriken	Pferdekr. der Betriebsmaschinen	Kohlenverbrauch t	Rübenverarbeitung t	Zuckerproduktion in Raffinadewert t	Zuckerproduktion in Rohzuckerwert t	Rüben erforderlich zu 1 k Rohzucker k	Melasse von den Fabriken versandt t
1892/93	368	51 795	891 313	5 472 891	528 366	581 517	9,41	207 448
1893/94	370	51 476	838 105	5 250 192	514 788	571 987	9,17	205 822
1894/95	367	54 694	1 061 952	7 137 736	704 454	782 726	9,12	247 899
1895/96	356	54 941	807 931	5 411 484	593 646	659 607	8,20	225 636
1896/97	358	59 783	992 956	6 765 000	668 546	742 829	9,10	258 967
1897/98	343	60 793	931 884	6 402 058	730 067	811 186	7,89	246 160
1898/99	344	65 209	875 785	6 105 614	737 902	919 891	7,45	244 538
1899/00	339	67 607	1 026 140	7 394 476	869 200	965 778	7,65	304 515
1900/01	334	69 883	1 177 717	8 717 439	1 040 294	1 155 882	7,54	358 656
1901/02	332	75 561	1 206 188	9 350 851	1 051 930	1 168 811	8,00	380 693
1902/03	319	76 089	813 866	6 266 946	776 158	862 398	7,26	249 114
1903/04	292	73 394	800 182	6 505 048	727 267	808 095	8,05	244 586
1904/05	270	73 379	580 357	4 669 454	562 786	625 262	7,47	189 383
1905/06	292	81 733	998 955	8 415 807	984 671	1 094 079	7,82	321 084
1906/07	273	78 501	668 977	5 475 394	682 851	758 723	7,33	209 031

Italien produzierte Rübenzucker:

Jahrgang	Produktion t
1901/02	74 298
1902/03	95 409
1903/04	130 860
1904/05	78 380
1905/06	93 915

Schweden 1905/06. Im Jahre 1905/06 wurde die Rübenzuckerfabrikation von 22 Fabriken betrieben, wovon 16 im Kreise Malmö, 2 im Kreise Christianstad und je eine in den Kreisen Ostgotland (neu hinzugekommen), Gotland, Blekinge und Skaraborg liegen. Von

	116 461,6 t	1. Produkt,
	5 761,9 t	2. „
	180,1 t	3. „
Summa	122 403,6 t	

entsprechend 14,85 Proz. der verarbeiteten Rüben. Wenn zweites und drittes Produkt auf Erstprodukt reduziert wird durch Multiplikation mit 0,75 bez. 0,65, so stellt sich die Ausbeute auf 14,67 Proz.

Rübenzuckerindustrie in den Vereinigten Staaten:

Jahr	Zahl der Fabriken	Verarbeitete Rübenmenge To.[1])	Zucker-erzeugung To.[1])	Durchschnittliche Zuckerextraktion Proz.
1906	63	4 236 112	483 612	11,42
1905	52	2 665 913	312 921	11,74
1904	48	2 071 539	242 113	11,69
1903	49	2 076 494	240 604	11,59
1902	41	1 895 812	218 406	12,52
1901	36	1 685 689	184 606	10,95

1) short ton = 2000 engl. Pfund = 907,186 k.

Die Erzeugung von Ahornzucker in den Vereinigten Staaten beläuft sich auf ungefähr 9000 Tons.

Rohrzucker und Rübenzucker und die Produktionsverhältnisse von Zuckerrohr und Zuckerrübe bespricht eingehend E. v. Lippmann (Österr. Zucker. 1907, 561). Darnach ist die Entwickelung der Rohrzuckerproduktion, hauptsächlich unter dem Einflusse der amerikanischen Begünstigungen, gefahrdrohend für die europäische Rübenzuckerindustrie; es ist für diese durchaus notwendig, sich zu organisieren, zunächst in den einzelnen Produktionsländern und später international. — Dieselbe Frage bespricht F. Strohmer (das. S. 578). Auf beide beachtenswerte Referate sei verwiesen.

Rohrzucker.

Die Veränderungen und Umsetzungen des reduzierenden Zuckers im Laufe der Kolonialzuckerfabrikation untersuchte J. Hazewinkel (Arch. Java 15, 241; D. Zucker. 1907, 688).

Zuckerrohrbau und Zuckerfabrikation. W. Krüger (Centr. Zucker. 1907, 15 u. 898) gibt eine Übersicht der Veröffentlichungen des Jahres 1904.

Die chemische Selektion des Zuckerrohres bespricht J. D. Kobus (Centr. Zucker. 1906, 1049).

Die Chemie des Zuckerrohrs in Louisiana besprechen C. A. **Browne** und R. E. **Blouin** (D. Zucker. 1907, 757). Die Analyse von Louisiana-Zuckerrohr ergab Proz.:

		Blätter	Rohr	Wurzeln	Samen
Wasser		74,38	74,96	68,79	11,03
Asche		2,23	0,64	1,87	5,22
Fett und Wachs		0,69	0,38	0,54	2,01
Stickstoffhaltige Körper (Protein u. s. w.)		1,70	0,58	1,59	8,47
Faser	rohe Cellulose	9,18	4,86	9,58	25,51
	Pentosane	5,49	3,04	7,04	26,26
	Lignin	4,14	2,14	4,25	21,50
Zucker u. dgl.		2,20	13,40	6,34	—

Durchschnittlich stellt sich die Zusammensetzung des Saftes, wie er von der Mühle kommt, in Louisiana folgendermaßen:

Wasser	85,00 Proz.
Asche	0,40 „
Stickstoffhaltige Körper	0,26 „
Sukrose	12,00 „
Dextrose	1,00 „
Lävulose	0,70 „
Freie Säuren	0,10 „
Säuren in Verbindung	0,15 „
Pektin	0,10 „
Fett und Wachs	0,10 „
Faserpartikelchen	0,12 „
Schmutz und erdige Stoffe	0,06 „
Tannin, Farbstoff u. dgl.	0,01 „

Folgende Berechnungen sind für 1 Million Pfund Rohr, unter Annahme einer Extraktion von 75 Proz., aufgestellt worden. Bei der Zusammensetzung der Sirupe, Melassen und Massecuites ist der Gesamtgehalt von fetten Stoffen zu 50 bez. 80 und bez. 90 Proz. angenommen worden. Für Louisiana-Zuckerrohrsaft durchschnittlicher Güte lautet die betreffende Tabelle wie folgt:

	Pfund	Fette Säuren insgesamt	Sukrose	Dextrose	Lävulose	Asche	Albuminoide	Amide u. dgl.	Säuren, Gummen u. dgl.
Rohr	1000000	Prozent							
Roher Saft	750000	15,00	12,00	1,00	0,70	0,45	0,10	0,10	0,65
Geschw. Saft	750000	14,80	12,00	1,00	0,70	0,40	0,02	0,10	0,58
Gekl. Saft	750000	14,70	12,00	1,00	0,70	0,55	0,03	0,10	0,42
Sirup	220588	50,00	44,80	3,20	2,58	1,50	0,09	0,33	1,50
Massecuite I	122550	90,00	73,44	5,70	4,70	2,70	0,13	0,63	2,70
Zucker I	54000	98,75	96,00	0,80	0,70	0,80	0,01	0,05	0,39
Melasse I	71213	80,00	53,60	8,76	8,00	4,00	0,20	0,94	4,40
Massecuite II	63300	90,00	60,30	9,43	9,43	4,50	0,21	1,08	5,05
Zucker II	24000	95,50	85,00	2,90	3,10	2,50	0,06	0,34	1,60
Melasse II	42563	80,00	41,70	12,20	12,50	5,35	0,25	1,50	6,50
Massecuite III	37833	90,00	46,90	13,30	14,50	6,00	0,26	1,70	7,34
Zucker III	10000	94,00	80,00	3,80	4,20	3,50	0,07	0,43	2,00
Melasse III	30750	80,00	31,70	15,00	16,50	6,30	0,38	2,00	8,20

Untersuchung von Kolonialzucker. Werden nach N. Deer (Int. Sugar Journ. 1907, 13; D. Zucker. 1907, 133) Kolonialzuckerprodukte mit dem daraus erzeugten Bleiessigniederschlage zu verschiedenen Volumen aufgefüllt, so ergeben sich meistens bei der Polarisation dieser verschieden konzentrierten Flüssigkeiten nahezu gleiche Polarisationen. Dies rührt davon her, daß der Einfluß des Niederschlagsvolumens durch die mit der Verdünnung steigende spezifische Drehung ausgeglichen wird.

Gärungserscheinungen in Muscovadenzuckern. Nach F. Watts und H. A. Tempany (Westind. Bull. 7 Nr. 3) ergab die Untersuchung von aufbewahrtem Zucker, daß die Polarisationsbefunde in den ersten Wochen erheblich anstiegen, um nachher langsam wieder zu fallen, daß sich aber das Reduktionsvermögen gleichmäßig und stark verminderte. Auf eine Abnahme des Invertzuckers als solchen kann diese Erscheinung der Polarisationserhöhung nicht allein zurückgeführt werden, da die Abnahme des Reduktionsvermögens gleichmäßig und langsam erfolgt. Es ist daher zu vermuten, daß der oder die Organismen, welche diese Zersetzung hervorrufen, mit Vorliebe Lävulose verzehren und erst dann, wenn diese nicht mehr vorhanden, auch die die Polarisation erhöhende Dextrose des Invertzuckers angreifen (D. Zucker. 1907, 131).

Mehl und Brot.

Zum Bleichen und Sterilisieren von Mehl will The Ozonized Oxygen Co. (D. R. P. Nr. 183 834) dasselbe mit ozonisierter Luft behandeln.

Lüften, Reinigen und Trocknen von Mehl, Grieß o. dgl. Mehlprodukten mittels mit Stickoxyden beladener Luft. Nach B. Grätz (D. R. P. Nr. 186 287) wird Stickoxyd aus der Luft durch den elektrischen Flammenbogen erzeugt und soll die in das Mehl o. dgl. gelangten Verunreinigungen, wie Bakterien, Pilze und höheren organischen Lebewesen, wie Motten, Würmer und deren Brut vernichten oder beseitigen, das Mehl also keimfrei machen.

Verfahren zur Herstellung eines für Wasser besonders aufnahmefähigen Reismehles für Backzwecke durch Trocknen des in heißem Wasser mit oder ohne Dampfdruck in bekannter Weise aufgeschlossenen, vorher zweckmäßig grob zerkleinerten Reises, nach Th. Schlüter (D. R. P. Nr. 186 524), ist dadurch gekennzeichnet, daß die Trocknung des gequollenen Reises sehr schnell bei einer Temperatur von erheblich über 100° bis zu 250° vollzogen wird, worauf das Trockengut gemahlen wird.

Zur Herstellung von weinsäurehaltigem Backpulver wird nach R. Paul (D. R. P. Nr. 175 393) Weinsäure mit Lösungen von Eiweiß, Saponin oder ähnlichen Stoffen zu Schaum geschlagen und bei gelinder Temperatur getrocknet, wonach in be-

kannter Weise eine Vermischung mit Natriumcarbonat, Zucker o. dgl. erfolgt.

Verfahren zur Teigbereitung aus gequollenem ganzen Getreidekorn von R. Kattein (D. R. P. Nr. 183842) ist dadurch gekennzeichnet, daß zur Quellung nur so viel Wasser verwendet wird, als zur späteren Teigbereitung erforderlich ist, Quellung selbst im luftverdünnten Raum bei einer Temperatur zwischen 10 und 65° vorgenommen und das gequollene Getreide ohne Entfernung des Weichwassers zerkleinert wird.

Verfahren zur Herstellung eines aus zwei neben- oder übereinander geschichteten Teigarten von verschiedener Backdauer bestehenden Brotes von H. Siegert (D. R. P. Nr. 178293) ist dadurch gekennzeichnet, daß das Zusammenhalten sehr dunkler und sehr heller Teigarten ohne Zwischenschaltung eines besonderen Bindemittels auf mechanischem Wege, z. B. durch starkes Zusammenziehen mittels langer Stoffstreifen oder durch Backen in Formen oder Schüsseln erfolgt.

Verfahren zur Herstellung von Brot, bei welchem Feinmehl und Kleie für sich behandelt werden, von Th. Schlüter (D.R.P. Nr. 183191), ist dadurch gekennzeichnet, daß zunächst aus dem Feinmehl allein der Vorteig gemacht, sodann erst die durch feuchte Hitze aufgeschlossene sowie bei hoher Anfangstemperatur getrocknete, dann fein gemahlene Kleie mit dem Nachmehl zum reifen Vorteig zugesetzt wird, wonach sofort der Teig fertig bereitet, Brot aufgemacht und gebacken wird.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 184214) soll man die zur Brotbereitung mit zu benutzende Kleie zur Aufschließung durch Zusatz von Wasser zu einem dicken Teig verarbeiten und diesen Teig sodann einem Backprozeß unterwerfen, hierauf trocknen und zerkleinern.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 184215) wird die Aufschließung der Überschläge (Kleien), welche dem Vorteige aus Feinmehl nach vollendeter Gärung zugesetzt werden sollen, durch Erhitzen mit Wasser auf 45 bis 75° unter Zuhilfenahme von diastasehaltigen Präparaten oder verzuckernden chemischen Verbindungen ausgeführt.

Verfahren zum Verhüten des Abbackens (Rissigwerdens) von Brot von H. Müller (D. R. P. Nr. 188047) ist dadurch gekennzeichnet, daß in das geformte Brot vor dem Backen längliche Körper aus eßbaren, sich nicht oder wenig zusammenziehenden, dem Brote möglichst ähnlichen Stoffen (gebackenes Brot, gekochter oder getrockneter Teig, Maccaroni, Nudeln o. dgl.) eingeführt und mitgebacken werden.

Verfahren zur Herstellung von eiweißreichem Brot von M. Lorenz (D. R. P. Nr. 178535) ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch von Eiweiß, alkalischen Salzen (Bakteriennährsalzen) und mehlhaltiger Trockenhefe durch Anrühren mit Wasser und Erwärmen auf Bruttemperatur zunächst unter dem fördernden Einfluß der künstlich erhöhten alkalischen Reaktion einer alkalischen Fermentation durch

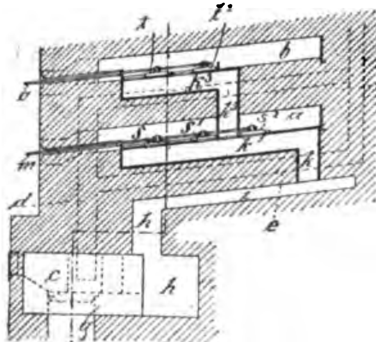
Bakterien und dann einer sauren Hefegärung unterworfen wird, um nachher mit Mehl wie üblich verbacken zu werden.

Verfahren zur Gewinnung von Dauerbrot von L. Rutten (D. R. P. Nr. 178 821) ist dadurch gekennzeichnet, daß das zunächst in einer ausschließlich mit durchbrochenem Deckel versehenen Form abgebackene Brot ohne jede Umpackung in derselben Form nach Ersatz des durchbrochenen Deckels durch einen luftdicht verlöteten sterilisiert und weiter aufbewahrt wird.

Backofen mit unmittelbarer Heizung und über dem Backherd eingebauter Zwischendecke von F. Kempter (D. R. P. Nr. 187 782.)

Etagenbackofen, bei dem außer den Heizkanälen mit den Backräumen in Verbindung stehende, die Feuerung umgebende Heißlufträume vorgesehen sind, von A. E. Kienzle (D. R. P. Nr. 189 791), ist gekennzeichnet durch Regelungsvorrichtungen s, s_1, t, t_1 (Fig. 15) für die in die Backräume a, b mündenden Heißluftkanäle k_1 und k_2, mittels welcher die erhitzte Luft entweder in den einen oder anderen Backraum oder in sämtliche Backräume gleichzeitig eingelassen werden kann.

Fig. 15.



Backofen mit bewegbarer Herdplatte von A. R. Hubbard (D. R. P. Nr. 187 318). — Röhrenbackofen von P. Köhler (D. R. P. Nr. 188045). — Feldbackofen von L. Gavin (D. R. P. Nr. 187 250).

Verfahren zur Herstellung von Nährmitteln aus Mehl oder mehlhaltigen Produkten und Milch oder sonstigen Nährflüssigkeiten von G. Entholt (D. R. P. Nr. 179 909) ist dadurch gekennzeichnet, daß, im Bedarfsfall wiederholt, das Mehl mit so viel von der Flüssigkeit, als es, ohne die pulverige Beschaffenheit zu verlieren, aufnehmen kann, angefeuchtet und sodann getrocknet wird.

Mehlteiggärung. Nach K. Teichert (Centr. Bakt. 17, 376) ist sog. „Zur" eine in polnischen Kreisen beliebte Fastenspeise. Roggenmehl wird in unglasierten bauchigen Töpfen mit lauwarmem Wasser und etwas Sauerteig zu dünnflüssigem Brei verrührt, der, bedeckt in die Nähe des warmen Ofens gestellt, nach kurzer Zeit in ziemlich stürmische Gärung gerät; nach 24 Stunden wird die Masse entfernt, in dem ungereinigten Topf von neuem Roggenmehl mit lauwarmem Wasser verrührt und wieder der gleichen Gärung unterzogen, worauf die saure Masse in kochendes Wasser gequirlt und mit Salz versetzt wird. Der verwendete Sauerteig zeigte auf Molkengelatine zahlreiche Kolonien einer

Heferasse von oblonger Form, mäßig zahlreiche Kokken, einzelne Schimmelpilze und vereinzelt Sarcina lutea.

Die Färbung des Graubrotes wird nach G. Bertrand und W. Muttermilch (Ann. Pasteur 21, 833) hervorgebracht durch die Wirkung einer Tyrosinase. Diese ist viel hitzebeständiger als die der Pilze. In der Kleie, deren Gegenwart die Färbung des Brotes bedingt, ist die Tyrosinase neben einigen anderen Enzymen vorhanden, aber weder Tyrosin noch eine andere durch die Wirkung der Tyrosinase sich färbende Substanz.

Den Erzeuger der Kreidekrankheit des Brotes, Endomyces fibuliger beschreibt P. Lindner (W. Brauer. 1907, 469).

Die Bestimmung von Kartoffeln im Brot beschreibt J. Rözsenyi (Chemzg. 1907, 560), — F. Fresenius (Z. Unters. 1907, 132) die Untersuchung der Teigwaren auf Farbzusatz, — W. Bremer (das. S. 1098) die Bestimmung der Trockensubstanz im Weizenkleber, — Bertarelli (das. S. 484) den Nachweis von Steinnuß im Mehl.

Zur Bestimmung der Backfähigkeit des Mehles geben nach R. W. Thatcher (J. Amer. 29, 910) nur Backversuche zuverlässige Ergebnisse.

Milch, Butter, Käse.

Berieselungsrückkühlerhitzer für Milch von M. Schulz (D. R. P. Nr. 185 980).

Verfahren zur Verbesserung der Bekömmlichkeit und Verdaulichkeit von sterilisierter Milch von R. Emmerich (D. R. P. Nr. 181 918) ist dadurch gekennzeichnet, daß der durch Hitze sterilisierten Milch vor dem Genusse Oxydase und Katalase, sowie gegebenenfalls Labferment, ein proteolytisches Ferment und ein bakteriolytisches Enzym zugesetzt werden.

Verfahren zum Sterilisieren von Milch und Rahm, mittels Wasserstoffsuperoxyds oder eines anderen Keimgiftes, von A. Silferling (D. R. P. Nr. 178 951), ist dadurch gekennzeichnet, daß das Mischen der Flüssigkeit mit dem Keimgift in einer Zentrifuge geschieht.

Vorrichtung zum Abfüllen von sterilisierter Milch aus Flaschen mittels sterilisierter Luft, bei welcher die durch sterilisierte Luft aus der Flasche verdrängte Milch durch ein siphonartiges Rohr ausfließt, nach J. M. Arnold (D. R. P. Nr. 179 658).

Verfahren zur Gewinnung von trockenem, reinem, genuinem Milcheiweiß von G. E. Marsmann (D. R. P. Nr. 179 261) ist dadurch gekennzeichnet, daß das aus bei mäßiger Temperatur eingedickter Milch in bekannter Weise mit Ammoniumsulfat oder ähnlichen Mitteln ausgefällte Eiweiß auf die mit Leinwand o. dgl. überzogene Oberfläche einer gelochten, sich zweckmäßig um eine wagrechte Achse

drehenden, mit gebranntem Kalk gefüllten Hohltrommel aufgestrichen wird, worauf nach dem Antrocknen die Masse durch Anfeuchten mit Wasser ausgewaschen wird und schließlich die vollständige Wasserentziehung auf der Trommel durch den gebrannten Kalk erfolgt.

Verfahren zur Ausscheidung fester Körper aus Flüssigkeiten (besonders Milch), bei welchem die Flüssigkeit in feiner Verteilung in einen mit warmer Luft gefüllten Raum eingeführt und die daselbst von den festen Bestandteilen getrennten Dämpfe durch poröse Stellen der Wände hindurch abgesaugt werden, von W. D. Neel (D. R. P. Nr. 172 103), ist dadurch gekennzeichnet, daß die warme Luft getrennt für sich durch eine poröse Stelle in der Wand oder zweckmäßig durch den als Transportband gewebeartig ausgebildeten Boden zugeführt wird, um eine möglichst gleichförmige, durch Zug nicht beeinträchtigte Trocknung der im Trockenraum schwebenden Materialteilchen zu erzielen.

Verfahren zur Herstellung eines Milchpräparates in Pulverform aus annähernd gleichen Mengen von Milch (Vollmilch oder Magermilch oder einem Gemenge beider) und Molke von C. Jung (D. R. P. Nr. 179 657) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Milch und die Molke gesondert abkocht und so lange, am besten in Vakuumapparaten, abdampft, bis dickflüssige Massen entstehen, die nun erst gemengt und getrocknet werden.

Verfahren zur Herstellung eines keimfreien, leicht verdaulichen Milchpräparates von S. Szekely (D. R. P. Nr. 179 185) ist dadurch gekennzeichnet, daß man zur Gewinnung einer möglichst sterilen, die Eiweißstoffe in natürlichem Zustande enthaltenden Molke in die auf eine möglichst hohe, aber die Gerinnungstemperatur der Eiweißstoffe nicht erreichende Temperatur erwärmte, im geschlossenen Gefäß befindliche Milch Kohlensäure unter Druck einleitet und von dem dabei als zusammenhängende Masse ausgefallenen Casein die Molke trennt.

Verfahren zur Herstellung von Trockenmilchpräparaten der Universal Milk Powder Comp. (D. R. P. Nr. 183 319) ist dadurch gekennzeichnet, daß homogenisierte, d. h. solche Milch, deren Fettkügelchen noch eine besondere mechanische Zerkleinerung erfahren haben, eingedampft wird.

Einfluß der Fütterung auf Milch und Butter. Nach W. v. Knieriem und A. Buschmann (Landw. Jahrb. 36, 185) steht die Zusammensetzung des Butterfettes in erheblichem Grade unter dem Einflusse der Ernährung. Die Zusammensetzung des Butterfettes wird beeinflußt durch die Zusammensetzung des im Futter enthaltenen Fettes. Nach Ersatz von Weizenkleie durch Trockentreber stieg die Milchmenge, der prozentische Fettgehalt der Milch fiel, die Fettmenge erfuhr eine geringe Steigerung. Nach Ersatz der Weizenkleie durch Cocoskuchen stieg die Milchmenge, der prozentische Fettgehalt und die Fettmenge. Der Ersatz der Cocoskuchen durch Leinkuchen hatte eine geringe Pro-

duktion sowohl an Milch als auch an Milchfett zur Folge, gleichzeitig eine geringe Depression des prozentischen Fettgehaltes der Milch.

Wirkung des Nahrungsfettes auf die Milchproduktion der Kühe. Nach O. Kellner (Chemzg. 1907, 298) hat der Ersatz eines Teiles der verdaulichen Kohlehydrate im Futter der Milchkühe durch eine gleichwertige Menge verdauliches Fett (beide Nährstoffe in vollwertigen Futtermitteln verabreicht) bis zu dem Höchstbetrage von rund 1 k Fett auf 1000 k Lebendgewicht, die Milchmenge sowie das Gewicht des ermolkenen Fettes bei der überwiegenden Mehrzahl der Tiere etwas herabgedrückt.

Die Behandlung der Milch bespricht W. Hempel (Z. angew. 1907, 1634). Darnach produziert Deutschland 19 Milliarden Liter Kuhmilch im Wert von 1700 Millionen, das Liter zu 9 Pfg. gerechnet. Außerdem 60 Millionen Liter Ziegenmilch im Werte von 90 Millionen [1]).

Der bei langer steriler Aufbewahrung der Milch allmählich gebildete Niederschlag ist nach L. Preti (Z. physiol. 53, 419) ein Gemisch von Calciumphosphat und Calciumcaseinat, doch läßt sich noch nicht feststellen, ob es sich bei der allmählichen Ausscheidung des Niederschlags um eine rein physikalische Erscheinung oder um Fermentwirkung handelt.

Yoghourt untersuchte C. Strzyzowski (Therap. Monatsh. 1907, 529). In Berlin hat sich ein Yoghourt-Laboratorium von O. Mühlradt gebildet, das „Maya Dr. Trainer (Ferment) zur Bereitung des echten Yoghourts“ und „Yoghourt-Tabletten Dr. Trainer“ in den Handel bringt. Diese Präparate sind minderwertig.

Das Ferment des Yoghourt bleibt nach G. Bertrand und G. Weisweiler (Lieb. Ann. 351, 485) bis zu einem Säuregehalt von 25 bis 30 g auf 1 *l* Milch wirksam. Es wirkt wenig auf das Casein ein, von dem ungefähr $^1/_{10}$ löslich gemacht wird, und noch weniger (verseifend) auf das Fett, hingegen sehr energisch auf den Milchzucker, der fast völlig durch eine Endolaktase hydrolysiert wird. Die hierbei zunächst entstehenden Zucker Glukose und Galaktose werden weiterhin in ein Gemenge von Links- und Rechtsmilchsäure zerlegt, in dem die letzte vorwiegt; daneben finden sich wenig Bernsteinsäure und Essigsäure und wahrscheinlich sehr geringe Mengen Ameisensäure. Unter den flüchtigen Produkten konnte kein Alkohol nachgewiesen werden. (Vgl. J. 1906, 296.)

Als Schutzmittel gegen das Sauerwerden der Milch können nach H. D. Richmond (Anal. 32, 144) höchstens die Borate, Benzoate, Salicylate und vielleicht noch β-Naphthol, abgesehen von Formalin und Wasserstoffsuperoxyd, die nicht untersucht wurden, in Frage kommen.

Verfahren zur Fettbestimmung in Milch bei alkalischen Fettbestimmungsmethoden von A. Sichler (D. R. P. Nr. 179 822) ist

1) Vgl. jedoch Fischer: Die Industrie Deutschlands und seiner Kolonien. 2. Aufl. S. 36.

dadurch gekennzeichnet, daß als fettlösendes Mittel Isobutylalkohol mit oder ohne Zusatz von fettlöslichen Farbstoffen verwendet wird.

Verfahren zur alkalibutyrometrischen Fettbestimmung in Milch und anderen Molkereiprodukten von A. Sichler (D. R. P. Nr. 187 809) ist dadurch gekennzeichnet, daß man neben den fettlösenden Mitteln gleichzeitig weinsaure Alkalisalze unter Zusatz von so viel Alkali zur Lösung des Caseins benutzt, daß die caseinlösende Wirkung der dreibasischen Alkaliphosphate erreicht wird.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 187 810) setzt man der Milch neben den bekannten Zusätzen von Isobutylalkohol, Tartrat und freiem Alkali ein- oder zweibasische neutrale indifferente Salze zu, um die wässerige Flüssigkeit gegenüber dem spezifisch leichten Fett zu beschweren.

Verfahren zur Trennung des Fettes vom Eiweiß bei der Bestimmung des Fettgehaltes von Milch und anderen eiweiß- und fetthaltigen Produkten von A. Sichler (D. R. P. Nr. 184 639) ist dadurch gekennzeichnet, daß den fettlösenden Mitteln dreibasische Salze der Phosphorsäure zugesetzt werden.

Volumetrisches Verfahren zur Fettbestimmung von Rahm von A. Sichler (D. R. P. Nr. 184 822) ist dadurch gekennzeichnet, daß der Rahm in unverdünntem Zustande in ein Meßrohr gefüllt, durch Zentrifugieren luftfrei gemacht und im oberen Teil des Meßrohrs zusammengedrängt wird, worauf nach irgend einem bekannten Fettabscheidungsverfahren das Fett vom Nichtfett getrennt wird.

Verfahren zur volumetrischen Milchfettbestimmung durch alkalische Lösungen von Funke & Cp. (D. R. P. Nr. 181 051) ist dadurch gekennzeichnet, daß neben den alkalischen Lösungen Borsäure verwendet wird.

Den refraktometrischen Nachweis des Wasserzusatzes zur Milch beschreiben E. Ackermann (Z. Unters. 1907, 186) und E. Baier (das. S. 369), F. W. Richardson (J. Chemical 1907, 3) die Bestimmung des Formaldehyds in Milch, H. Timpe (Chemzg. 1907, 1107) eine aräometrische Fettbestimmung.

Die Fettbestimmung in kondensierter Milch besprechen S. Hals und O. Klykken (Z. Unters. 1907, 338).

Die Rahmuntersuchung auf Fettgehalt nach der Spritzmethode beschreiben Funke & Cp. (Milchzg. 1907, 269), F. M. Berberich und A. Burr (Chemzg. 1907, 813 und 824) die Fettbestimmung im Rahm.

Vorrichtung zur Wiederherstellung von in ihre Bestandteile zerlegter natürlicher Butter von A. Dubuisson (D. R. P. Nr. 177 881).

Verfahren zur Herstellung von Butterersatzpräparaten von K. Mann (D. R. P. Nr. 179186) ist dadurch gekennzeichnet, daß die aus Fetten oder Ölen animalischen oder vegetabilischen Ursprunges oder Gemengen von solchen mit Milch, analogen als

Nährböden geeigneten Kunstprodukten, Lösungen von Milchzucker u. dgl. in bekannter Weise hergestellten Gemische in geeigneter Weise der fermentativen Einwirkung des Kefirpilzes ausgesetzt werden.

Verfahren zur Herstellung von Margarine unter Mitverwendung von Eigelb oder anderen lecithinhaltigen Eiweißkörpern von A. Bernstein (D. R. P. Nr. 183 689) ist dadurch gekennzeichnet, daß die lecithinhaltigen Körper vor ihrer Zugabe mit einer freie Kohlensäure enthaltenden Flüssigkeit verrührt werden.

Verfahren zur Herstellung von Kunstbutter u. dgl. von Schröder, Berberich & Cp. (D. R. P. Nr. 185 786) ist dadurch gekennzeichnet, daß zur ununterbrochenen Herstellung der Emulsion Milch und entsprechend vorgewärmte Fettlegierung auf die mit großer Geschwindigkeit rotierenden Flügel eines Rührwerkes herabträufeln und durch diese fein zerstäubt werden, so daß ein Schaum gebildet wird, welcher sich unter Einwirkung der ständig nachträufelnden Flüssigkeiten nach und nach zur Emulsion verdichtet, nach unten sinkt bez. von den Flügeln des Rührwerkes nach unten gedrückt wird, während dieses Vorganges in geeigneter Weise gekühlt oder erwärmt und unten in einer dem oberen Zufluß entsprechenden Menge abgelassen wird, um entweder nach Passieren eines gleichfalls gekühlten oder erwärmten Homogenisierapparates oder ohne denselben in bekannter Weise mit kaltem Wasser abgeschreckt und fertiggestellt zu werden.

Das Fett der Kuhmilch enthält nach W. Fleischmann und H. Warmbold (Z. Biol. 50, 375) wesentlich Myristinsäure, wenig Stearinsäure.

Die Fettsäuren der Butter untersuchte M. Siegfeld (Milchw. Centralbl. 1907, 288); darnach kommt Stearinsäure im Butterfett entweder gar nicht oder nur in ganz untergeordneter Menge vor, dagegen ist die Myristinsäure einer der Hauptbestandteile.

Reine oder verfälschte Butter bespricht P. Vieth (Chemzg. 1907, 1215 u. 1230). Darnach bieten „die natürlichen Schwankungen in der Zusammensetzung reinen Butterfettes für die Feststellung von Verfälschungen große Schwierigkeiten, über welche sich hinwegzutäuschen ungehörig ist, über welche sich hinwegzusetzen für den Mitmenschen höchst gefährlich werden kann. Solange nachgewiesenermaßen bei landesüblicher Viehhaltung Butterfett mit Reichert-Meißl-Zahlen unter 25 gebildet wird, darf man nicht ohne weiteres jede darunter fallende Zahl als einen Beweis des Vorhandenseins von Fremdfett ansehen. Bei wohl begründetem Verdacht wird nicht der Chemiker, sondern die Aufsichtsbehörde nach Mitteln und Wegen suchen müssen, weiteres Be- oder Entlastungsmaterial zur Entscheidung des Falles herbeizuschaffen. Unter Umständen könnte man auch daran denken, zur Verhütung der Benachteiligung des Konsumenten gewisse Anforderungen an von auswärts eingeführte Butter zu stellen und Herkunftsnachweise von im Inland erzeugter und in den Handel gebrachter Butter zu verlangen. Das gegenwärtig von manchem Nahrungsmittelchemiker

geübte Be- bezüglich Verurteilungsverfahren von Butter aber schließt die große und sehr bedenkliche Gefahr ein, daß der ehrlichste Mensch zum Betrüger gestempelt und als solcher verurteilt wird. Der Nahrungsmittelchemiker sollte doch seinen Beruf nicht allein darin erkennen, Gesetzesübertretungen festzustellen und Betrügern zur wohlverdienten Strafe zu verhelfen, sondern auch darin, unschuldig Verdächtigte vor schwerem Schaden zu bewahren".

Die Refraktion der nichtflüchtigen Fettsäuren der Butter bestimmten W. Ludwig und H. Haupt (Z. Unters. 12, 521).

Den Nachweis von Cocosfett in Butter besprechen R. Cohn (Z. öffentl. 1907, 308), J. Hanus (Z. Unters. 1907, 18), H. Svoboda (das. S. 15), H. Lührig (Z. Unters. 1906, 588) und F. v. Morgenstern (Z. Unters. 1907, 184).

Die Beschaffenheit der Margarine und ihre Mikroorganismen bespricht A. Zoffmann (Chem. Rev. 1907, 132), desgl. die Behandlung der Milch für Margarine (das. S. 218).

Verfahren zur Gewinnung von Casein und Milchzucker aus Milch, insbesondere Magermilch, von F. Todtenhaupt (D. R. P. Nr. 184 300), ist dadurch gekennzeichnet, daß man das Casein mit schwefliger Säure fällt und aus den Molken den Milchzucker in bekannter Weise gewinnt.

Verfahren zur Herstellung von fermentierten Käseprodukten von A. Beddies (D. R. P. Nr. 177 882) ist dadurch gekennzeichnet, daß Traubenzucker enthaltende Milch mit Weinhefe vergoren und die nach Zusatz von Magerkäse erhaltene Masse in trockener Form zur Nachreife gebracht wird.

Die Reifung von Edamer Käse besprechen Bockhout und Ott de Vries (Centr. Bakt. 17, 491), desgl. Käsefehler (das. 19, 690), E. v. Freudenreich und O. Jensen (das. 17, 529) die im Emmentaler Käse stattfindende Propionsäuregärung.

Reifung von Roquefortkäse. Nach Trillat und Sauton (Ann. Pasteur 20, 962) enthielten zwei dieser Käse Casein in Proz.:

	I		II	
	unverändert	verdaut	unverändert	verdaut
Frisch	19,480	0	19,550	0
Nach 1 Woche	18,120	1,360	—	—
„ 2 Wochen	11,650	7,330	15,660	3,950
„ 1 Monat	8,000	11,480	10,720	8,830
„ 2 Monaten	7,106	12,380	10,000	9,550

Caseingärungen untersuchte A. Rodella (Arch. Hygiene 59, 337). Anaeroben vergären Casein unter reichlicher Bildung flüchtiger Fettsäuren. Die häufig beobachtete Schwarzfärbung durch Bildung von Schwefeleisen tritt nicht auf, wenn die Käsemasse von vornherein sauer ist, hingegen um so stärker, wenn das Entweichen von Ammoniak verhindert und so die Reaktion immer stärker alkalisch wird.

Die braunrote Färbung von Käse durch Bacterium casei fusci wird nach Th. Gruber (Centr. Bakt. 17, 761) durch Reinigung der Unterlagen der Käse verhindert.

Fleisch.

Verfahren zum Konservieren von Fleisch von von O. Ahrens (D. R. P. Nr. 183 233) ist dadurch gekennzeichnet, daß dasselbe mit Salz eingerieben und dann in einen Raum oder Behälter gebracht wird, aus welchem die Luft durch Kohlensäure verdrängt wird.

Zur Herstellung von Fleischkonserven wird nach L. Kurz (D. R. P. Nr. 188 467) trocken gepökeltes, sehnenfreies Fleisch in zerkleinertem Zustande mit naß gepökeltem, dann gekochtem und zerkleinertem sehnigen Fleisch vermengt. Die Masse wird darauf in Büchsen gefüllt und gekocht. Das sehnige Fleisch wird nach dem Pökeln und Kochen in seine Fleisch- und Sehnenbestandteile zerlegt. Darauf werden letztere zerkleinert und mit der beim Kochen erhaltenen Brühe zu einem Brei vermengt, der bei der Vereinigung sämtlicher Bestandteile zu einer einheitlichen Konserve als Bindemittel dient.

Verfahren zur Herstellung eines Binde- und Konservierungsmittels für Wurst- und Fleischwaren von H. Wolff und F. Schaefer (D. R. P. Nr. 187 888) ist dadurch gekennzeichnet, daß gereinigtes und zerkleinertes Gehirn und Rückenmark nach Zusatz geeigneter Konservierungsmittel durch auf etwa 900° erhitzte Luft getrocknet und hierauf pulverisiert wird.

Verfahren zur Herstellung von Nahrungs- und Genußmitteln aus Lösungen von Bluteiweißstoffen, insbesondere aus Blutserum, von W. J. Hendrikszoon (D. R. P. Nr. 181 965), ist dadurch gekennzeichnet, daß die Lösungen im Vakuum bei einer zur Koagulierung nicht ausreichenden Temperatur bis zur Sirupkonsistenz eingedampft werden, worauf der erhaltene Sirup zur Entfernung der Blutsalze, des Harnstoffes und seiner Verbindungen u. dgl. der Dialyse unterworfen, die gewonnene Eiweißlösung mittels Ozons sterilisiert und entfärbt und das erhaltene Produkt in bekannter Weise unter Zusatz von Mehl, Fruchtsäften, Zucker o. dgl. zu Nahrungs- und Genußmitteln verarbeitet wird.

Konservengefäß für Fleischwaren, insbesondere Bratfleisch, von O. Nowakowski (D. R. P. Nr. 184 347), ist dadurch gekennzeichnet, daß in geeigneter Entfernung vom Boden ein als Tragkörper für das Fleisch dienender Ersatz angebracht ist, zum Zwecke, das Auslaugen des Fleisches durch den wässerigen Teil der Sauce beim Sterilisieren und Aufbewahren zu verhindern.

Amerikanisches Büchsenfleisch ist nach einem amtlichen Berichte des Staatsgesundheitskommissar Porter in Albany

meist minderwertig. Die Hauptbestandteile sind „faserige Gewebe und Fett, Stücke von Haut und Drüsen“, während Muskelfleisch nur in verschwindender Menge in den Büchsen zu finden war. In fast allen Büchsen wurden Präservativmittel gefunden, und Dr. Porter erklärt, daß die Fleischwaren, ehe sie in die Büchsen gelegt wurden, sich in einem solchen Zustande befanden, daß ihre Verwesung zu befürchten stand und deshalb die Präservativmittel angewandt wurden. In verschiedenen eingemachten Schinken wurden auch eingekapselte Trichinen festgestellt.

Gewinnung von Verdauungsfermenten tierischer Organe in amerikanischen Schlachthäusern. Pepsin wird aus der Schleimhaut des Schweinemagens hergestellt. Die Mägen werden ausgeleert, dann in kaltem Wasser gewaschen, wobei zu starkes Umrühren vermieden werden muß, da sonst ein erheblicher Teil der pepsinhaltigen Schleimhaut verloren geht. Nahrungsstoffe, die an der Haut haften bleiben, werden mit der Hand entfernt. Nachdem die äußeren Magenwandungen abgelöst sind, wird das übrig bleibende in kleine Stücke gehackt und in mit 3- bis 4proz. reiner Salzsäure versetztes Wasser eingetragen. Die Masse bleibt in der schwachen Lösung bei einer Temperatur von 40 bis 50°, es sind 36 bis 48 Stunden und zuweilen mehr erforderlich. Um der Flüssigkeit in diesem Zustande einen unschädlichen antiseptischen Zustand zu verleihen, leitet man von einem Generator Schwefeldioxyd hindurch, bis die Lösung stark nach dem Gas riecht. Gleichzeitig erzielt man durch diese Behandlung, daß das Produkt gebleicht wird. Man läßt die Flüssigkeit sich nunmehr klären. Das Klare wird abgezogen und mit Kochsalz versetzt. Die Temperatur wird dabei auf 35° gehalten, bis das Pepsin sich vollständig niedergeschlagen hat. Der schaumige Niederschlag wird gepreßt und getrocknet und bildet in diesem Zustande das rohe Pepsin. Es hat einen schwachen Geruch, eine bräunlich-gelbe Farbe und einen schwach salzigen Geschmack, ist sehr wirksam und entspricht den Anforderungen des Handels, so daß es auch ohne weitere Behandlung teilweise auf den Markt gebracht wird. — Um dasselbe zu reinigen, wird es abermals mit schwacher Salzsäure gelöst, worauf die Lösung einer geeigneten dialytischen Behandlung unterworfen wird, bis das Salz aus der Pepsinlösung ausgeschieden ist. Die gereinigte Flüssigkeit wird im Vakuum konzentriert, wobei sorgfältig darauf zu achten ist, daß die Temperatur nicht über 35 bis 37° steigt, und sodann auf Glasplatten mit Rand getrocknet. Das Trocknen geschieht auf Regalen in einer Trockenkammer, deren Temperatur ebenfalls 36° nicht übersteigen soll und die gut gegen Staub geschützt sein muß. Das vollkommen getrocknete Produkt wird von den Platten abgekratzt und bildet nunmehr das reine Pepsin des Handels, bekannt unter dem Namen „scale pepsin“ (Schuppenpepsin). Es hat eine verdauende Kraft von ungefähr 1:3000, d. h. 1 Teil Pepsin vermag 3000 Teile frisch geronnenes Eialbumin zu lösen. — Weit wichtiger ist die Gewinnung von Fleisch-Pepton, das durch

Digerieren von Rindfleisch mittels des Pankreas des Rindes hergestellt wird. Je zäher und magerer das Fleisch ist, desto höher stellt sich die Ausbeute an Pepton. Das Fleisch wird sehr fein vermahlen und sodann mit Pankreas und Wasser versetzt; auf 25 Teile Fleisch kommen 8 Teile Pankreas und 4 Teile Wasser. Man läßt die Masse in einem mit einem Dampfmantel versehenen Kessel bei einer Temperatur von nicht über 54° 6 Stunden lang digerieren, innerhalb welcher Zeit die festen Bestandteile in Lösung übergehen. Um die Digestion zu befördern, muß die Masse wiederholt umgerührt werden. Die Lösung wird durch Säcke aus Baumwollflanell filtriert, das Filtrat wird in derselben Weise wie die Pepsinlösung gebleicht. Die gebleichte Lösung wird im Wasserbade oder über Feuer bei einer Temperatur, die 100° nicht übersteigen soll, zur Trockene verdampft. (Chemzg. 1907, 593.)

Die Zähigkeit des Fleisches untersuchte K. B. Lehmann (Arch. Hygiene 63, 134) mit einem Apparate, welcher die Wirkung der Schneidezähne nachahmt. Als Ursache der Verschiedenheit zwischen den einzelnen Fleischarten in rohem Zustande ergab sich mit größter Wahrscheinlichkeit der im selben Verhältnis stehende Gehalt an Bindegewebe. Beim Kochen vermindert sich die Zähigkeit der in rohem Zustande zähen, bindegewebsreichen Muskeln sehr erheblich, während die der von vornherein zarten (Lende) ziemlich unverändert bleibt. Eine starke Verminderung bewirkt auch Räuchern. Pflanzenstoffe sind roh oder gekocht zarter als die eigentliche Fleischnahrung und werden von Tierorganen nur ausnahmsweise (gekochter Thymus) erreicht oder gar übertroffen (Hirn). Im allgemeinen empfinden wir Nahrungsmittel von 1 cm Dicke als sehr weich, wenn 100 g zum Zerbeißen ausreichen, als weich bis etwa 200 bis 400, als fest, aber sehr leicht zerbeißbar bis 1000, als gut, aber mit etwas Anstrengung zerbeißbar bis 2000, während von etwa 4000 g an die Zerbeißbarkeit auf ernstliche Schwierigkeiten stößt.

Fleischextrakt. enthält nach E. Baur und H. Barschall (Arb. Gesundh. 24, 552) Bernsteinsäure, welche aus der Asparaginsäure entsteht, Kreatin und Kreatinin können nach der Reaktion von Jaffé in Fleischextrakten und Peptonen quantitativ bestimmt werden. In letzteren beiden sind Aminosäuren enthalten, die nach dem Verfahren von Fischer nachgewiesen und bestimmt werden können. Die Bestimmung von Kreatin, Kreatinin und Aminosäure in Handelspräparaten läßt charakteristische Unterschiede in Bezug auf deren Ursprung und Herstellungsweise erkennen.

Den Nachweis von Pferdefleisch durch Glykogenbestimmung bespricht A. Kickton und R. Murdfield (Z. Unters. 1907, 501). — Nach W. Busche (Pflüger's Arch. 116, 347) kann mit der im Reichsfleischbeschaugesetz vorgeschriebenen Glykogenanalyse für den Nachweis von Pferdefleisch weder das Vorhandensein, noch das Nichtvorhandensein von Pferdefleisch bewiesen werden.

Die Bestimmung des Salpeters im Fleisch untersuchte C. Paal und G. Mehrtens (Z. Unters. 12, 410), A. Gutmann (das. 13, 261) den Nachweis von unterschwefligsauren Salzen in Nahrungsmitteln.

Sonstige Nahrungs- und Genussmittel.

Verfahren zur Herstellung einer Dauernahrung in fester Form, besonders für Säuglinge, aus Buttermilch, Mehl und Zucker, von Ph. Müller und J. Peters (D. R. P. Nr. 182 276), ist dadurch gekennzeichnet, daß, zur Erzielung einer besonders leichten Verdaulichkeit, das Gemisch nach dem wiederholten Kochen etwa 10 Minuten lang bei 100° in geschlossenen Gefäßen sterilisiert, in diesen hierauf längere Zeit, gewöhnlich etwa 6 Wochen, gelagert und schließlich zur Trockne eingedampft wird.

Verfahren zur Herstellung eines der Kinderernährung dienenden Dauerpräparates aus Eidotter und Milchzucker durch Eindampfen von G. Wendt (D. R. P. Nr. 184 182) ist gekennzeichnet durch die Gegenwart von Essigsäure beim Abdampfen sowie die Mitanwendung eines Auszuges, welcher in der Weise gewonnen wird, daß ein Gemenge von Eigelb und Milchzucker unterhalb 60° bei Gegenwart von Essigsäure abgedampft, der Rückstand mit Äther und dann mit Alkohol extrahiert wird, und daß schließlich die verwendeten Lösungsmittel verdunstet werden.

Verfahren zur Herstellung eines Malzmilchpräparates von S. Felix (D. R. P. Nr. 184482) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Malz mit Milch bei Temperaturen von 35 bis 75° nach dem Infusionsmaischverfahren vermaischt, so daß die Enzyme des Malzes bei den günstigsten Temperaturen zur Wirksamkeit kommen, alsdann die Maische von den unlöslichen Bestandteilen abfiltriert und die so erhaltene Würze im Vakuum bei möglichst niedrigen Temperaturen in trockenen Zustand überführt.

Verfahren zum Konservieren von Eiern mittels Calciumhydroxydlösung der Garantolgesellschaft (D. R. P. Nr. 178 343) ist dadurch gekennzeichnet, daß derselben Eierschalen oder deren Bestandteile zugesetzt werden.

Verfahren zur Konservierung von Eiern von J. Poths und W. Pogge (D. R. P. Nr. 179 069) ist dadurch gekennzeichnet, daß die kurze Zeit in Kalkwasser gelegten Eier in Sand eingebettet werden, welcher mit einer Lösung von kohlensaurem Alkali und Glycerin getränkt ist, zu dem Zwecke, einerseits die Poren der Schalen durch einen voluminösen Niederschlag von kohlensaurem Kalk zu verschließen und andererseits den die Eier umgebenden Sand dauernd steril und feucht zu erhalten.

Verfahren zur Konservierung von frischem Eigelb mit Hilfe von Methylalkohol von F. Keller (D. R. P. Nr. 180 557) ist

dadurch gekennzeichnet, daß man Stoffe mitverwendet, welche das Gerinnen des Eigelbs verhindern.

Konservierungsmasse zum Überziehen von Nahrungsmitteln, bestehend aus Gelatine, Glycerin und Knochenmehl, von F. Mraz (D. R. P. Nr. 181 075).

Rohprotein in Cocosölen bestimmte J. Freundlich (Chem. Rev. 1907, 3); verschiedene Proben enthielten 0 bis 0,12 Proz. Rohprotein.

Veredelung von Cocosfett. Nach O. Sachs (Chem. Rev. 1907, 211) treten durch die Einwirkung des Luftsauerstoffs auf das Cocosnußöl in Gegenwart von Licht Zersetzungserscheinungen auf, die bei lufttrocknen Ölen sich in geringer Aciditätsbildung äußern, während bei feuchten Ölen in Gegenwart von Enzymen, d. h. löslichen Fermenten, tiefergehende Veränderungen des Öles auftreten. Mit dem Feuchtigkeitsgrad des Öles und der Steigerung der Lichtintensität wächst die hydrolytische Spaltung der durch Eiweißkörper, Schleimstoffe u. dgl. verunreinigten Ester und man findet dann in solchen Ölen neben den freien Fettsäuren Oxyfettsäuren, Oxyfettsäureester, Alkohole und Aldehyde vor. — Die Umwandelung des rohen, ungenießbaren Rohproduktes in die genußfähige, einwandfreie Cocosnußbutter beschäftigt sich mit der vollständigen Beseitigung aller dieser Stoffe, die teils schon in dem Rohprodukte von Haus aus (also von der Pressung herrührend) vorhanden waren, teils sich erst im Laufe der Zeit gebildet haben. Von besonders schlechter Qualität sind vor allem diejenigen Öle, die aus zersetzter, lange feucht gelagerter Koprah geschlagen sind. Zur Entfernung der Schleim- und Eiweißstoffe wird das Rohöl mit Alkali oder Erdalkalien behandelt, wobei meist lästige Emulgierungen auftreten, wenn nicht die Eiweißstoffe vorher durch Alaun o. dgl. entfernt sind. Zur Abscheidung der Emulsionsschichten wird das Gemenge geschleudert. Zur Abscheidung der Fettsäuren aus den gebildeten Seifen und zur Auslösung des noch durch Seife umhüllten Neutralfettes aus den Emulgierungen benutzt man Mineralsäure, und zwar, je nach der Natur des angewandten Neutralisationsmittels, entweder Salzsäure oder Schwefelsäure. Die alkalischen Flüssigkeiten, deren Alkali- und Seifengehalt man vorher bestimmt hat, werden gekocht und mit so viel Säure versetzt, daß nach dem festgestellten Verbrauch ein merklicher Überschuß vorhanden ist. Die niederen Fettsäurebestandteile (namentlich die Kapron- und Kaprylsäure) gehen wegen ihrer großen Löslichkeit zum Teil verloren, während die etwas höher molekulare Kaprinsäure zum größten Teil bei der Ansäuerung mit den gesättigten Fettsäuren Laurin-, Myristin- und Palmitinsäure und der ungesättigten Ölsäure zur Abscheidung gelangt. Die mit Schwefelsäure ausgeschiedenen Cocosfettsäuren haben ein besseres Aussehen, als die mit Salzsäure. — Die erhaltene Fettsäure enthält bis 70 Proz. Neutralfett; sie eignet sich sehr gut zur Seifenfabrikation.

Cocosfette. O. Sachs (Chem. Rev. 1907, 159) unterscheidet A. Naturprodukte: 1. gelbe Cocosnußbutter, hart, gelb gefärbt durch

minimalen Zusatz von unschädlichem Pflanzenfarbstoff; 2. gelbe Cocosnußbutter, gelb gefärbt durch Pflanzenfarbstoff, weich und geschmeidig gemacht durch mechanische Knetung. B. Kunstspeisefette (schmalzähnliche Zubereitungen), gelb gefärbte Cocosnußbutter, geschmeidig, streichbar gemacht durch Zumischung von Pflanzenölen. C. Emulgierte Naturbutterimitation. Die B- und C-Präparate unterliegen den Bestimmungen des Margarinegesetzes vom 15. Juni 1897, wogegen die Cocosnußfette unter A 1 und 2 nicht, sofern die Deklaration der Färbung und der Herkunft aus der Cocosnuß richtig angegeben ist. Die unter A 1 und 2 angeführten Cocosfette haben noch alle Merkmale, chemische Konstanten u. s. w. des Cocosnußöles.

Cocosfettpräparate. Nach G. Fendler (Chem. Rev. 1906, 244) kommen minderwertige Produkte im Handel vor.

Den Nachweis von Cottonöl in Speiseölen beschreibt N. Petkow (Z. öffentl. 1907, 21).

Die Untersuchung von Schweineschmalz besprechen E. Polenske (Arb. Gesundh. 25, 505) und H. Dunlop (J. Chemical 1906, 458).

Zum Nachweis tierischer Fette in Gemischen will E. Polenske (Arb. Gesundh. 26, 444) die Temperaturdifferenz zwischen dem Schmelz- und Erstarrungspunkte verwenden.

Verfahren zur Verbesserung des Röstens und des Aufschließens von Kakaobohnen von G. Wendt (D. R. P. Nr. 178 897) ist dadurch gekennzeichnet, daß Calciumhydroxyd vor und während der ein- oder mehrmaligen Röstung zur Anwendung gelangt.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 180 870) werden an Stelle von Calciumhydroxyd lösliche Kalksalze zur Anwendung gebracht, insbesondere die basischen Kalksalze der Essigsäure und Milchsäure, und zwar sowohl allein wie als Zusatz zur Kalkmilch.

Verfahren zur Gewinnung der in den Kakaoschalen enthaltenen Proteinstoffe von J. Cracau (D. R. P. Nr. 187 195) ist dadurch gekennzeichnet, daß die gereinigten Schalen zuerst mit Kalkwasser behandelt und dann die Proteinstoffe mittels Ammoniakwasser aus den Schalen ausgezogen und in bekannter Weise zur Trockne verdampft werden.

Verfahren zur Herstellung von eiweißreicher, geschmacklich nicht veränderter Schokolade unter Verwendung von trockenem Eiweiß von Riquet & Cp. (D. R. P. Nr. 182 747) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Kerne der völlig gar gerösteten Kakaobohnen mit einer Mischung von Wasser und Eiweiß durchgearbeitet, längere Zeit stehen gelassen und nach eventueller teilweiser Abdampfung des Wassers nun in der in der Schokoladenfabrikation üblichen Weise in Kollergängen o. dgl. mit den üblichen Zusätzen weiter verarbeitet werden.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 182 748) wird statt des Wassers zum Anrühren des trockenen Eiweißes wässerige Zuckerlösung benutzt.

Nach den ferneren Zusätzen (D. R. P. Nr. 189 733 u. 189 734) wird von gepulvertem und entöltem, aufgeschlossenem oder unaufgeschlossenem Kakao ausgegangen; ferner wird das Eiweiß in Form einer Mischung mit einer Emulsion, insbesondere einer Mischung mit Milch, in die Schokolade- bez. Kakaomasse eingekörpert.

Vorrichtung zum Rösten von Kaffee und anderen Früchten von C. Pickel und L. Dahlmann (D. R. P. Nr. 179 275) ist dadurch gekennzeichnet, daß eine Trommel durch eine oder mehrere Scheidewände in zwei oder mehrere nebeneinander geordnete, etwa in gleicher Weise geheizte Abteilungen geteilt ist, welche während des Röstens getrennt bleiben, nach jeder Teilröstung durch Öffnen verschließbarer Öffnungen in der Scheidewand oder den Scheidewänden aber in Verbindung gebracht werden können, so daß das Röstgut von einer Abteilung in die andere geleitet wird, zum Zwecke, das Vor- und Fertigrösten in verschiedenen Abteilungen zugleich zu bewirken.

Die in der Schokoladefabrikation als Ersatzmittel für Kakaobutter benutzten Pflanzenfette und Fettgemische bespricht O. Sachs (Chem. Rev. 1907, 9), und zwar 1. Naturfette: Dikafett oder Gaboonfett; Tengkawangfett oder Borneotalg; Illipefett; 2. die durch Abpressen aus den Fetten der Cocosölgruppe gewonnenen Ersatzstoffe; das Cocosstearin, auch Stearolaurin bezeichnet, und das Palmkernölstearin oder Kernölstearin; ferner 3. die Pflanzenfett-Gemische: Mischung von Cocos- und Kernölstearin, Cocosstearin mit Japanwachs, Cocosstearin mit Borneotalg, Cocosstearin mit Illipetalg.

Reincalorien als Wertmaße des Kakaos bespricht F. Tschaplowitz (Z. angew. 1907, 829). Der physiologische Wert eines Nährstoffes oder eines mehrere Nährstoffe enthaltenden Nahrungsmittels kann einen bestimmteren Ausdruck finden durch die Feststellung der Wärmemengen, die diese Körper bei ihrer Verdauung entwickeln, ausgedrückt in dem üblichen Maße, den Calorien. Die unter Einsetzung der Verdauungskoeffizienten angenommenen Calorienzahlen, die reinen „Calorien“ (Energie-Reinwerte) können immerhin als der Wahrheit sehr angenäherte Werte gelten. Wenn 1 k Reis rund 3300, 1 k Brot 2200, 1 k Butter 7600, 1 k Kartoffeln 880 reine Calorien Wärme entwickeln, so ist für unseren Organismus 1 k Reis etwa um die Hälfte mehr wert als 1 k Brot und nahezu halb so viel wert als 1 k Butter, kurz die erzeugten Energiemengen stehen im Wertverhältnis der angegebenen Reincalorienzahlen. Freilich bedarf es zu einer vollkommenen, diesen Zahlen entsprechenden Verwertung eines Nährstoffes im Organismus auch der rationellen Zusammensetzung der Nahrung. Über dieses Mischungsverhältnis ist jetzt angenommen, daß die Gesamtsumme der Calorien für einen Erwachsenen bei mittlerer Beschäftigung für das Kilogramm Körpergewicht und den Tag nahe 45,5 Calorien betragen und sich zusammensetzen soll zu 20 Proz. aus der Eiweißverdauung entstammenden Calorien, zu 18 Proz. aus Calorien der Fettverdauung und zu 62 Proz. aus von der Verdauung der Kohlehydrate herrührenden

Calorien. Diese Zahlen entsprechen nahezu folgendem Verhältnis: 1,5 g Eiweiß, 0,8 g Fett und 6,7 g Kohlehydrate für 1 k Körpergewicht, was wiederum den älteren schon von Voit, Pettenkofer und Bischoff aufgestellten Durchschnittskostmaß und Kostverhältnis von 120 g Eiweiß, 60 g Fett und 500 g Kohlehydraten täglich für einen Erwachseneu bei mittlerer Beschäftigung nahe kommt. — Von diesem Gesichtspunkte aus werden die verschiedenen Kakaosorten besprochen.

Die Zusammensetzung der Kakaorohfaser untersuchten H. Matthes und F. Streitberger (Ber. deutsch. 1907, 4195), Matthes und F. Müller (Z. öffentl. 1901, 1) die Bestimmung der Rohfaser in Kakaowaren, E. Gerber (Z. Unters. 1907, 65) den Nachweis von Sesamöl im Kakaofett.

Kakaofrage. Nach L. Pincussohn (Centr. innere Med. 1907 Nr. 7) befindet sich das Theobromin, ein dem Coffein nahestehendes Diureid, im Kakao in Mengen von 1 bis 5 Proz. und ist erheblich an der anregenden Wirkung des Kakao beteiligt. Bei den üblichen Mengen Kakao, die wir zu uns nehmen, tritt die Giftwirkung des Alkaloids nicht hervor. Bei Einnehmen von täglich 100 g Kakao fand Neumann (Arch. Hygiene 1906) eine akute Giftwirkung, die jedoch bald wieder nachließ, nachdem derartige Mengen nicht mehr genossen wurden. — Bekanntlich ist die Verdauung, also auch die Ausnutzung der eingeführten Nährstoffe zuerst abhängig von den verdauenden Sekreten des Mundes, des Magens und des Darmes. Diese Sekrete sind wieder abhängig von einem psychischen und einem chemischen Moment. Wie Pawlow gezeigt hat, genügt schon der Anblick leckerer Speisen, um starke Sekretion zu erzeugen. Wenn also ein Getränk, hier der Kakao, gern genossen wird, wird die Sekretion der verdauenden Säfte vermehrt, in letzter Linie also die Ausnutzung verbessert. Umgekehrt ist es, wenn etwas widerwillig genommen wird: in diesem Falle, ebenso bei Ärger sistiert die Sekretion augenblicklich. Das ist die sog. Bekömmlichkeit. Wenn Neumann, wie er selbst sagt, bestimmte Arten Kakao mit Widerwillen genommen hat, ergibt das schon für die Ausnutzungsfrage erhebliche Fehlerquellen. — Kakao ist im wesentlichen ein Genußmittel, die Eigenschaften, die ihn hierzu stempeln, sind das Wesentliche, der Nährwert ist nur Beigabe. In diesem Sinn ist es auch durchaus gleichgültig, ob man dem Kakao Fett entzieht und so seinen Nährwert herabsetzt. Wenn man zur Tasse Kakao ein Butterbrot genießt, kann man das fehlende Fett doppelt und dreifach ersetzen; man möge nur bedenken, daß bei einer Tasse Kakao der Unterschied an Fett zwischen dem fettreichsten und fettärmsten Kakao im Höchstfalle noch nicht 2 g beträgt.

Coffeinfreier Kaffee wird von K. Wimmer (Z. öffentl. 1907, 436) empfohlen. Kaffeegenuß soll Herzkrämpfe, Angstzustände, Muskelzittern, Schlaflosigkeit, Schwindelanfälle, Herzvergrößerungen, Gefäßverkalkung, Arteriosklerose u. s. w. zur Folge haben, wenn nicht das Coffein entfernt wird.

Giftfreien Kaffee fordert Dietze (Z. Warenk. 1907, 355). Er hält das Coffein für ein äußerst gefährliches Genußgift. „Wie ich in meiner Abhandlung: Alkohol, Tabak und Kaffee in Bezug auf Kriminalität und Sterblichkeit (München 1907) unzweifelhaft festgestellt habe, ist der Selbstmord da am häufigsten, wo der Tee- und Kaffeepott nicht vom Tische kommen. Das Coffein des Kaffees unseres Frühstückstisches ist ferner die Hauptursache zahlreicher Hauterkrankungen, Ekzeme, der Acne rosacea u. s. w., es hat einen beträchtlichen Anteil an der sogenannten Gefäßverkalkung". (Darnach sind die Kaffee- und Kakaostuben die reinen Giftbuden.)

Die Angreifbarkeit der verzinnten Konservenbüchsen durch Säuren und verschiedene Konserven untersuchte K. B. Lehmann (Arch. Hygiene 63, 67). Zinn wird in verdünnten Säuren nicht oder nur in sehr kleinen Spuren gelöst, wenn die Flüssigkeit nicht entweder freien Sauerstoff enthält oder Luftsauerstoff aufnehmen kann. Die Zinnlösung geschieht am raschesten, wenn das Zinn aus der Flüssigkeit herausragt, erheblich langsamer, wenn es bei freiem Sauerstoffzutritt zur Oberfläche oder ganz in die Flüssigkeit eingetaucht ist, fast garnicht, wenn es in sauerstofffreier Flüssigkeit luftdicht eingeschlossen ist. Es bleibt vorläufig unentschieden, worauf die unter den letzteren Bedingungen beobachteten geringen Zinnmengen zurückzuführen sind. In nicht lackierten Zinnbüchsen wird Zinn gelöst von verdünnten organischen Säuren nach Maßgabe des in der Flüssigkeit gelösten Sauerstoffs und des gasförmig zwischen Deckel und Flüssigkeitsspiegel befindlichen. Bei stehenden Zinnbüchsen erfolgt der Angriff der Zinnwand meist von oben nach unten unter deutlicher Moiréebildung. Die in Gasform und gelöst zur Verfügung stehenden Sauerstoffmengen genügen, um die in Fruchtsäften beobachteten Zinnmengen bis zu 300 mg im Liter zu erklären. Bei Abwesenheit von freiem Sauerstoff kann der gebundene Sauerstoff der Nitrate für denselben eintreten. Die Nitrate werden dabei zu Ammoniak reduziert. Es gelang nicht, in den Früchten Nitrate nachzuweisen; bei dem hohen Nitratgehalt vieler Brunnenwässer ist aber Gelegenheit gegeben, daß Nitrate namentlich in Gemüsekonserven gelangen. Die höchsten Zahlen, welche in Konserven bisher gefunden sind, 600 mg, sogar 1200 mg in einem Falle im Liter, erklären sich durch einen mäßigen, bez. hohen Gehalt des verwendeten Wassers oder Kochsalzes an Nitraten. In geöffneten Büchsen sollte man rasche Zinnlösung erwarten, weil der Sauerstoff der Luft zutreten kann. Dieselbe bleibt aber in der Praxis in der Regel aus, und zwar verhindert bei süßen Konserven der Zucker, bei tierischen Konserven das Fett, welches die Flüssigkeitsoberfläche und die Büchsenwandungen mehr oder weniger vollständig überzieht und die Luft abhält, die Zinnlösung. Die hemmende Wirkung des Zuckers beruht auf einer Störung der Ionisierung der Weinsäure. Alle untersuchten Metalle (Kupfer, Eisen) werden von gezuckerten Säuren wesentlich schwächer angegriffen als von ungezuckerten. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von

Eisen und Zinn ist die Eisenlösung erheblich gestört, wogegen oie Zinnlösung durch das Eisen nicht wesentlich beeinflußt wird. Es erscheint wahrscheinlich, daß bei nachlässiger Verzinnung viel Eisen, aber wenig Zinn in Lösung geht. Das Lackieren der Konservenbüchsen schützt dieselben für $^1/_4$ bis $^1/_2$ Jahr in hohem Grade gegen Zinnangriff, später nimmt die Wirkung durch Zerstörung des Lackes ab. (Vgl. Z. Hyg. 1907, 66; Chemzg. 1907, 568).

Schwefligsäure in Nahrungsmitteln bespricht ausführlich W. Kerp (Chemzg. 1907, 1059).

Salicylsäure und Salicylate sind nach H. W. Wiley (Chemzg. 1907, 301) als Zusatz zu Nahrungsmitteln verwerflich.

Verfahren zur Herstellung konzentrierter Fruchtsäfte bez. Fruchtextrakte, welche alle Aromastoffe der betreffenden Früchte enthalten, von O. Volz (D. R. P. Nr. 184760), sind dadurch gekennzeichnet, daß die in üblicher Weise aus den Früchten gewonnenen Säfte, denen zur Konservierung Alkohol zugesetzt werden kann, mit einem der bekannten Lösungsmittel für Aromastoffe, wie Benzin, Benzol, Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Amylacetat u. s. w. oder einem Gemisch von diesen extrahiert werden, worauf durch getrenntes Abdestillieren (zweckmäßig im Vakuum) des extrahierten Fruchtsaftes einerseits und des Extraktionsmittels andererseits der eingedickte, geruchlose Fruchtsaft und die Aromastoffe getrennt erhalten werden, und endlich durch Wiedervereinigung dieser beiden Extrakte ein dem Ausgangsmaterial im Geschmack und im Aroma genau entsprechender konzentrierter Fruchtsaft gewonnen wird.

Die Untersuchung von Marmeladen bespricht W. Ludwig (Z. Unters. 1907, 5).

Marmeladen werden nach Ausführungen des Verbandes deutscher Geleefabrikanten und Parows (Z. Spirit. 1907, 298) allgemein unter Verwendung von Stärkesirup hergestellt. Da ferner die englischen Obstfabrikate unter dem Namen „Jams“ und die französischen unter dem Namen „Konfitüren“, welche in Deutschland einen ansehnlichen Handelsartikel bilden, außer den Fruchtbestandteilen und Zucker auch Stärkesirup, Agar-Agar und Farbe enthalten, so sollen deutsche Fabrikate unter obigen beiden Benennungen (Jams und Konfitüren) ebenso hergestellt und verkauft werden, und zwar solange ohne besondere Deklaration, als eine solche von den ausländischen Fabrikaten im Inlande nicht ebenfalls verlangt wird.

Den Gehalt von Honig an Mineralstoffen bespricht Utz (Z. angew. 1907, 2222), desgl. die Unterscheidung zwischen Naturhonig und Kunsthonig (das. S. 993), P. Lehmann (Z. Unters. 1907, 397) die polarimetrische Bestimmung der Zuckerarten im Honig.

Die Bestimmung von Capillärsirup in zuckerhaltigen Produkten, Fruchtsäften u. dgl. beschreibt A. Herzfeld (Z. Zucker. 1907, 611).

Ameisensäure als Konservierungsmittel. Nach [illegible] Croner und E. Seligmann (Z. Hyg. 56, 387) sind die unter [illegible]n Namen „Werderol", „Fructol" und „Alacet" im Handel [illegible]ndlichen Konservierungsmittel für Fruchtsäfte Flüssigkeiten, welche h[illegible]tsächlich Ameisensäure enthalten, und zwar in einer Menge von 11 [illegible]s 50 Proz. Nach vorschriftsmäßiger Behandlung mit diesen Ko[illegible]vierungsmitteln enthalten die Fruchtsäfte 1 bis 1,3 g Ameisensäur[illegible]as bedenklich ist.

[illegible]mbeer-Rohsäfte und Marmeladen bespricht ausführlich O[illegible]obeck (Z. öffentl. 1907, 84), R. Krzizan (das. S. 181) untersu[illegible]e gelagerte Himbeersäfte, P. Buttenberg (Arch. Pharm. 1907, 8[illegible] Himbeersaft und Himbeersirup.

Ve[illegible]ahren zur Herstellung keimfreier Getränke von A. [illegible]ause (D. R. P. Nr. 184 643) ist dadurch gekennzeichnet, daß man [illegible]e Flüssigkeiten mit den Superoxyden des Calciums oder Magnesiu[illegible] und gleichzeitig mit milden Säuren oder mit Gemengen, aus denen [illegible]ich in Berührung mit der Flüssigkeit solche Säuren entwickeln, i[illegible]er Kälte oder unter gelinder Erwärmung behandelt.

Her[illegible]ellung alkoholfreier Getränke aus vergorener Flüssig[illegible]it von H. Linzel und C. Bischoff (D. R. P. Nr. 182 3[illegible]) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Luft, als welche auch die in de[illegible] den Dampf erzeugenden Wasser enthaltene Luft benutzt werden [illegible]n, im Dampferzeuger vorgewärmt mit dem Wasserdampf g[illegible]einschaftlich in die zu entgeistende Flüssigkeit eingeführt und als [illegible]ewegungsmittel der zu entgeistenden Flüssigkeit verwendet wir[illegible]

V[illegible]fahren zur Herstellung von alkoholfreiem Bier durch [illegible]nwirkenlassen von Hefe auf Würze bei etwa 0° der Deutschen Mal[illegible]abrik (D. R. P. Nr. 180 288) ist dadurch gekennzeichnet, daß die [illegible]nutzte Hefe in an sich bekannter Weise einer Vorbehandlung unterw[illegible]en wird, welche in einer längeren Lagerung bei 6° bis zur Tem[illegible]tur des Wachstumsmaximums der Hefe besteht und bezweckt, die [illegible]koholbildenden Enzyme der Hefe möglichst zu schwächen, die eiweiß[illegible]bauenden dagegen zu stärken. (Das ist kein Bier.)

Das Lebensmittelbuch der Vereinigten Staaten von Nordamerika wird mitgeteilt (Z. öffentl. 1907, 141).

Der Stand der Verwendung von Konservierungsmitteln für Nahrungs- und Genußmittel wurde von Gruber und Lehmann durch folgende Schlußsätze für den IV. Internationalen Kongreß für Hygiene und Demographie in Berlin begründet:

A. Allgemeine Schlußsätze. 1. Die Konservierung der Nahrungs- und Genußmittel ist eines der allerwertvollsten Hilfsmittel zur Sicherstellung und Verbesserung der Volksernährung. Ihre Bedeutung für alle dicht wohnenden und sich rasch vermehrenden Kulturvölker ist in stetigem Wachsen begriffen.

2. Viele von den neueren Konservierungsverfahren sind aber hygienisch nicht ungefährlich. Insbesondere können aus der Anwendung chemischer Kon-

servierungsmittel Gesundheitsgefahren mannigfacher Art erwachsen: a) Das zugesetzte Konservierungsmittel kann für den menschlichen Körper unmittelbar schädlich sein. Hier muß insbesondere die mögliche schädliche Wirkung auf Kinder und Greise, auf schwächliche und kränkliche Personen berücksichtigt werden. Es muß weiter bedacht werden, daß bei allgemeiner Anwendung von chemischen Konservierungsmitteln in der Summe der täglichen Nahrung erhebliche Mengen von diesen Mitteln enthalten sein können, wenn auch das einzelne Lebensmittel nur wenig davon enthält. — b) Das Konservierungsmittel kann den Nährwert des Lebensmittels vermindern und zwar auf zwei Wegen, entweder, indem es seine chemische Zusammensetzung verändert oder indem es seine Verdauung und Ausnützung stört. — c) Der Zusatz des Konservierungsmittels gestattet eine weniger sorgfältige und reinliche Gewinnung und Aufbewahrung des Lebensmittels. Die Mehrzahl der Lebensmittel ist der Gefahr raschen Verderbs ausgesetzt. Durch sorgfältige und reinliche Gewinnung und Aufbewahrung kann aber dieser Verderb erheblich verzögert werden. Die Anwendung peinlicher Sorgfalt und Reinlichkeit bietet daher dem Lebensmittel-Erzeuger und -Händler großen wirtschaftlichen Vorteil. — Dieses wirtschaftliche Moment bildet für den Lebensmittelverbraucher einen überaus wichtigen Gesundheitsschutz und das Konservierungsmittel, das auch solche Lebensmittel durch längere Zeit in scheinbar unveränderter Frische erhält, welche weniger sorgfältig und reinlich behandelt sind, schadet durch Schwächung dieses Gesundheitsschutzes. — d) Der Zusatz des Konservierungsmittels unterbricht die bereits in Gang gekommene Mikrobienwucherung im Lebensmittel und erhält dadurch dieses in äußerlich unverändertem, frischen Zustande zu einem Zeitpunkte, in dem bereits genügende Mengen von giftigen Stoffen gebildet worden sind, um das Lebensmittel gesundheitsschädlich zu machen. Wenn das Konservierungsmittel nicht zugesetzt worden sein würde, würde die fortschreitende Zersetzung in den meisten Fällen bald sinnfällig geworden sein und vor dem Genusse gewarnt haben. — e) Einzelne Konservierungsmittel erteilen sogar gewissen Lebensmitteln die äußeren Merkmale der Frische wieder, die sie durch Verderb verloren hatten. — f) Der Zusatz des Konservierungsmittels hemmt die Mikrobienwucherung und die Zersetzung des Lebensmittels nur scheinbar vollständig und das Lebensmittel wird trotz des Zusatzes giftig. — g) Der Zusatz des Konservierungsmittels erhält das Lebensmittel nur scheinbar in unverändertem, frischen Zustande, während die in ihm enthaltenen Infektionskeime lebendig bleiben und sich vermehren, so daß das Lebensmittel trotz des Zusatzes in steigendem Maße ansteckungsgefährlich wird. — In der Regel werden zur Vermeidung von akuten Giftwirkungen und von Geschmacksveränderungen die Konservierungsmittel in geringen Konzentrationen angewendet, welche nicht imstande sind, die Mikrobien zu töten oder an ihrer Vermehrung und Lebenstätigkeit völlig zu hindern. — Die verschiedenen Mikrobien werden aber durch die Konservierungsmittel verschieden stark beeinflußt. Sehr häufig werden erfahrungsgemäß in erster Linie jene Mikrobien geschädigt und in ihrem Wachstum gehemmt, welche auffällige Gärungs- und Fäulnisvorgänge hervorrufen, während andere unscheinbare biologische Prozesse nicht aufgehalten werden, welche höchst giftige Erzeugnisse liefern oder das Lebensmittel hochgradig infektiös machen können. Es kommt sogar vor, daß der Zusatz des Konservierungsmittels die Wucherung der unscheinbaren Giftbildner und Infektionskeime geradezu fördert, indem er sie von der Konkurrenz der harmlosen Gärungs- und Fäulniserreger befreit. In allen unter d) bis g) dargelegten Fällen hat das Konservierungsmittel nicht die Gefahr, sondern nur die Warnung vor der Gefahr beseitigt, welche in der Veränderung der äußeren Beschaffenheit nicht ganz frischer Lebensmittel liegt. Diese Wirkung ist besonders dann gefährlich, wenn das Konservierungsmittel selbst keine sinnfälligen Eigenschaften besitzt, an denen der Käufer oder der Verzehrer erkennen könnte, daß er es mit einem konservierten Lebensmittel zu tun habe.

3. Aus den dargelegten Gründen müssen zum Schutze der Volksgesundheit der Verwendung chemischer Konservierungsmittel enge Schranken gezogen werden. Ein strenges Vorgehen in dieser Richtung ist umsomehr gerechtfertigt, als

wir in der Anwendung der Kälte, der Erhitzung, der Wasserentziehung, in der Anwendung von Kochsalz, Zucker, Essig und Holzrauch altbewährte, unschädliche Konservierungsverfahren besitzen. — Besondere Strenge ist berechtigt bei jenen Hauptnahrungsmitteln, welche, wie Fleisch und Fleischwaren, Milch und Speisefette, in großen Mengen und regelmäßig verzehrt werden.

4. Nach den Erfahrungen im Deutschen Reiche läßt sich die Anwendung von hygienisch bedenklichen chemischen Konservierungsmitteln durch gerichtliche Verfolgung der Erzeuger und Verkäufer derartig konservierter Lebensmittel wegen Gesundheitsschädigung oder wegen Fälschung nicht wirksam verhindern. In der Regel sind nämlich die den einzelnen Lebensmitteln zugesetzten Mengen der Konservierungsmittel zu klein, als daß der Genuß des damit versetzten Lebensmittels rasch auffällige Gesundheitsstörungen verursachen würde oder daß der Sachverständige mit voller Gewißheit aussagen könnte, daß der Genuß des einzelnen Lebensmittels in den üblichen Mengen verborgene Gesundheitsschädigungen erzeugen müsse. Ebensowenig läßt sich in der Regel der Zusatz des Konservierungsmittels als Fälschung charakterisieren. Solche gerichtliche Verfolgungen enden daher in der Regel mit Freispruch. Der Gesundheitsschutz der Bevölkerung muß daher durch besondere Gesetze oder Verordnungen geschaffen werden, welche die bedenklichen Zusätze verbieten. Im Deutschen Reiche wurden Anfänge in dieser Richtung durch das Wein- und durch das Fleischbeschaugesetz gemacht.

5. Zum Schutze der Volksgesundheit genügt es nicht, wenn nur solche Konservierungsmittel verboten werden, deren Schädlichkeit durch die Erfahrung bereits festgestellt ist, da die schädlichen Wirkungen vieler Stoffe sich nur äußerst langsam und schleichend einstellen, sodaß sie lange Zeit übersehen werden können. Sondern es muß im Gegenteile der Grundsatz zur Durchführung gelangen, daß nur solche Stoffe Nahrungs- und Genußmitteln zum Zwecke der Konservierung zugesetzt werden dürfen, von welchen durch Tierexperiment und Erfahrung am Menschen erwiesen ist, daß sie in den für die Konservierung erforderlichen Mengen bei lange fortgesetztem Gebrauche keine schädlichen Wirkungen auf den menschlichen Körper auszuüben imstande sind.

6. Es empfiehlt sich im allgemeinen nicht, bezüglich solcher Konservierungsmittel, welche für den menschlichen Körper nicht völlig harmlos sind, Maximalmengen festzusetzen, bis zu denen sie den Lebensmitteln zugesetzt werden dürfen. Denn derartige Grenzzahlen werden in der Praxis durchaus nicht immer eingehalten und die wirksame Kontrolle der Einhaltung der Vorschriften würde ungeheure Arbeit und Kosten verursachen. Abgesehen davon bleibt das Bedenken der Summation der Wirkungen der in verschiedenen Nahrungsmitteln und Speisen enthaltenen Arten und Mengen der Konservierungsmittel bestehen. — Die Festsetzung einer solchen Maximaldosis ist nur für solche Fälle zu empfehlen, wo es sich um ein Konservierungsmittel handelt, das bei der Herstellung eines bestimmten Lebensmittels tatsächlich nicht entbehrt werden kann; wie z. B. gegenwärtig die schweflige Säure in der Kellerei.

7. Zusätze von chemischen Konservierungsmitteln, welche nach Art oder Menge nicht als harmlos für den menschlichen Körper angesehen werden können, dürfen zu Lebensmitteln nur dann gemacht werden, wenn das Konservierungsmittel vor dem Genusse des Lebensmittels wieder vollständig entfernt werden kann und wenn das Lebensmittel selbst durch das ganze Verfahren nicht in schädlicher Weise verändert wird.

Es müssen also folgende drei Bedingungen erfüllbar sein: a) Der zugesetzte Stoff darf keine solche bleibende Veränderung des Lebensmittels hervorrufen, die es schädlich macht oder seinen Nährwert wesentlich vermindert. — b) Der zugesetzte Stoff muß aus dem Lebensmittel auf einfache, sichere und unschädliche Weise vollständig beseitigt werden können. — c) Der zugesetzte Stoff muß solche Eigenschaften haben, daß seine Anwesenheit bez. seine völlige Beseitigung entweder unmittelbar mit dem Sinnen oder mit Hilfe einer einfachen Reaktion leicht festgestellt werden kann.

8. Manche Nahrungsmittel, wie Fleisch und Milch, nehmen infolge der Wucherung von pathogenen Mikrobien — giftbildenden Saprophyten und infektiösen Parasiten — erfahrungsgemäß viel häufiger als andere gesundheitsschädliche Eigenschaften an. Zur Konservierung dieser besonders gefährlichen Nahrungsmittel dürfen alle jene Konservierungsmittel nicht angewendet werden, welche imstande sind, diese Nahrungsmittel in scheinbar unveränderter natürlicher Frische zu erhalten oder gar den in ihrer äußeren Beschaffenheit bereits veränderten den Anschein natürlicher Frische wieder zu erteilen, ohne daß sie die vorhandenen Mikrobien wirklich abtöten oder wenigstens vollständig an allen Lebensäußerungen verhindern. — In diesen Fällen sind auch solche Konservierungsmittel grundsätzlich auszuschließen, welche in den zur Verwendung kommenden Mengen als völlig harmlos gelten können.

9. In allen Fällen, auch dann, wenn für den menschlichen Körper harmlose Konservierungsmittel zur Anwendung gekommen sind, ist die Deklarierung der Konservierung vorzuschreiben, soferne diese nicht ohne weiteres aus der Beschaffenheit des Lebensmittels (z. B. Rauchfleisch, Pökelfleisch, in Essig oder Zucker eingelegte Früchte) erkennbar ist.

B. Schlußsätze des Referenten M. Gruber über Alkali- und Erdalkali-Hydroxyde und -Carbonate, Alkohol, Ameisensäure, Borsäure und Borax, Fluorverbindungen, Formaldehyd, Hexamethylentetramin und Wasserstoffsuperoxyd: Alkali- und Erdalkali-Hydroxyde und -Carbonate wirken in jenen Mengen, in denen sie gewissen Lebensmitteln, wie Speisefetten, Milch, Bier manchmal zugesetzt werden, um sie markt- bez. genußfähig zu erhalten, nicht wirklich konservierend, sondern erteilen dem Lebensmittel nur den Anschein der Unverdorbenheit und Güte. Ihr Zusatz zu Lebensmitteln ist daher nicht zu dulden.

Alkohol. Die Verwendung von Alkohol zur Konservierung von Früchten und Fruchtsäften ist hygienisch bedenklich, da sie geeignet ist, Personen, die keine geistigen Getränke genießen, also namentlich Frauen und Kinder, zum Alkoholgenuß zu verleiten. Unbedenklich ist sie nur dann, wenn der Alkohol vor dem Gebrauche wieder abgedunstet wird.

Ameisensäure wird in neuerer Zeit zur Konservierung von Fruchtsäften, von Obstwein und Wein angewendet. 5 cc offizinelle Ameisensäure sollen 1 k Himbeersaft konservieren. Eine Reihe von Konservierungsmitteln, welche für diesen Zweck empfohlen werden, enthalten reichlich Ameisensäure; so Werderol 10 Proz., Fructol 12 bis 13 Proz., Alazet 70 Proz. — Die Ameisensäure, welche sich nach Magnus-Levy in sehr kleiner Menge im normalen Harn vorfindet, durchwandert nach den Untersuchungen von Gréhant und Quingaud, Schotten, Pohl zum großen Teile unzersetzt den Körper und erscheint im Harne wieder. Da nach Mitscherlichs Untersuchung verhältnismäßig kleine Mengen von Ameisensäure bei Kaninchen akute Nephritis hervorrufen, erscheint es zweifelhaft, ob die Verwendung von Ameisensäure zur Konservierung hygienisch zulässig ist. Jedenfalls ist die Ameisensäure nicht so harmlos, wie die Essigsäure.

Borsäure und Borax. Borsäure ist bis in die jüngste Zeit im Deutschen Reiche in ausgedehntem Maße zur Konservierung von Fleisch, Fischen, Krabben, Eigelb, Milch, Speisefetten, Gemüsen, Fruchtsäften, Wein und Bier verwendet worden. Der Gehalt der Lebensmittel an Borsäure ist oft sehr hoch gefunden worden, so in Eikonserven bis 1,75 Proz., in konservierten Krabben bis zu 4,4 Proz. Der Gebrauch der Borsäure und des Borax als Konservierungsmittel ist allgemein zu verbieten. — Die Borsäure ist schon deshalb ein unzulässiges Konservierungsmittel für Fleisch, weil sie selbst in hohen Konzentrationen (2 bez. 5 Proz.) die Fleischvergifter nicht in ihrer Entwickelung zu hemmen oder zu töten vermag (Bassenge). Auch den gewöhnlichen Gärungs- und Fäulniserregern gegenüber ist sie ein sehr schwaches Antiseptikum, das in verhältnismäßig hohen Dosen angewendet werden muß, um vollständige Entwickelungshemmung zu erzielen. — Die Borsäure und ihre Verbindungen sind ferner nicht harmlos für die menschliche Gesundheit. Durch Versuche an Tieren, zum Teil auch durch solche am

Menschen (Röse u. a.) ist erwiesen, daß die Borsäure örtliche Reizwirkungen, Erbrechen, Diarrhöen, schlechte Ausnutzung der Nahrung, Diurese, Gewichtsabnahme hervorzurufen vermag. Die Beobachtungen am Menschen, namentlich die von Forster und Schlenker, von Rost, Rubner, Wiley, haben sichergestellt, daß schon kleine Dosen die Ausnutzung der Nahrung, namentlich die der Stickstoffverbindungen verschlechtern, die Fettzersetzung im Körper erheblich steigern und einen Gewichtsverlust herbeiführen. Die aufgenommene Borsäure wird nur sehr langsam (fast ausschließlich durch den Harn [Rost]) völlig ausgeschieden, daher bei fortgesetzter Aufnahme im Körper gespeichert. — Wenn auch die Toleranz der Individuen gegenüber der Borsäure offenbar sehr verschieden ist, so kann dies doch an der Notwendigkeit des Verbotes der Borsäure nicht irre machen, da es sich bei den beobachteten Störungen keineswegs um seltene Idiosynkrasien handelt.

Fluorverbindungen sind im Deutschen Reiche innerhalb der letzten Jahre nachgewiesenermaßen zur Konservierung von Eigelb (in Mayonnaise und Eierkognak), Fruchtsäften und Wein verwendet worden. — Die Fluoride sind als Konservierungsmittel von Lebensmitteln allgemein zu verbieten, da sie nach den Untersuchungen von Bokenham, Kolipinski u. a. schon in sehr kleinen Dosen (12 und 15 mg!) beim Menschen Übelkeit, Aufstoßen, Magenschmerzen verursachen, und in größeren Dosen bei Tieren heftige Reizungen und Schädigungen der Verdauungsorgane und der Nieren erzeugen können (de Costa, Rabuteau, Alfr. Siegfried, Kaiserl. Gesundheitsamt). Tappeiner und Brandl, H. Schulz und W. Müller wiesen nach, daß die Fluoride auch Nervengifte sind. Fluor wird in beträchtlichen Mengen im Körper, namentlich in den Knochen, gespeichert.

Formaldehyd wurde nachgewiesenermaßen im Deutschen Reiche in jüngster Zeit zur Konservierung von Citronensaft und (neben Natriumsulfit) zu der von Schabefleisch verwendet. v. Behring hat es zur Konservierung von Milch empfohlen. Winzig kleine Mengen von Formaldehyd (1:25000, ja 1:40000) hemmen die Milchsäuregärung der Milch vollständig. Nach den Untersuchungen von Kolle, Kutscher, Meinicke und Friedel, sowie nach Beobachtungen des Unterzeichneten vermehren sich aber andere Bakterien in solcher Milch, ohne zunächst ihr Aussehen zu verändern. Nach Kolle werden durch die angegebenen Konzentrationen Typhusbakterien, Ruhrbakterien und Choleravibrionen nicht vollständig getötet. Nach eigenen Untersuchungen werden gewisse pathogene Bakterien, wie z. B. Eiterkokken, rasch erst durch 1proz. Formaldehyd und höhere Konzentrationen getötet. — Formaldehyd verändert schon in geringer Konzentration das Casein der Milch, so daß die Labgerinnung gestört wird. Auch auf andere Nahrungsmittel, z. B. Fleisch, wirkt Formaldehyd, wenigstens in höheren Konzentrationen, verändernd ein.

Verhältnismäßig geringe Konzentrationen des Formaldehyd erteilen den Lebensmitteln einen unangenehmen Beigeschmack. Verhältnismäßig kleine Mengen rufen bei Tieren heftige Reizerscheinungen der ersten Wege hervor (Kaiserl. Gesundheitsamt). — Geringe Konzentrationen (1:5000 in der Milch, 1:9000 in der Gesamtnahrung) störten in Versuchen von Tunnicliffe und Rosenheim das Wohlbefinden der Kinder nicht. Bei gesunden Kindern schädigten sie auch die Aufsaugung von Stickstoff, Phosphor und Fett der Nahrung nicht; wohl aber taten sie dies bei einem rekonvaleszenten Kinde bezüglich der Stickstoffverbindungen. — Die Verwendung von Formaldehyd als Konservierungsmittel ist allgemein zu verbieten.

Hexamethylentetramin wird unter dem Namen Urotropin seit Bardet und Nicolaier als Lösungsmittel für Harnsäure, als Mittel gegen Cystitis und zur innerlichen Desinfektion des Harns angewendet. Im Jahre 1903 wurde es von Marpmann zur Konservierung von Hackfleisch und von Milch empfohlen. Ob es in der Praxis tatsächlich verwendet wird, hat der Unterzeichnete nicht ermitteln können. Nach Kaemnitz ist es, den Angaben Marpmanns entgegen, zur Milchkonservierung unbrauchbar. — Nach den Angaben von

Nicolaier, Vindevogel u. a. soll das Urotropin den Körper unzersetzt passieren und erst im sauren Harn Formaldehyd abspalten. In der Regel werden selbst große Mengen gut vertragen. Doch haben schon Nicolaier selbst, ferner Cohn (Possner) und Coleman Angaben über Reizungen des Magens und der Harnwege gemacht, so daß über die Unzulässigkeit der Verwendung des Hexamethylentetramins zur Lebensmittelkonservierung wohl kein Zweifel bestehen dürfte.

Wasserstoffsuperoxyd ist nach Trapps Untersuchungen ungeeignet zur Konservierung von Fleisch und Hackfleisch. Dagegen vermag es nach den Untersuchungen von Chick u. a. Milch völlig zu sterilisieren, namentlich bei gleichzeitiger Erwärmung. Milch, welche Wasserstoffsuperoxyd enthält, hat einen abscheulichen Geschmack. Außerdem besteht bei innerlicher Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd die Gefahr der Gasblasenthrombose (Kunkel, Nowikoff). Nach Vandevelde hemmt Wasserstoffsuperoxyd die Fermente Ptyalin, Pankreasdiastase und mehrere andere, während es allerdings die Wirkung von Lab, Pepsin und Trypsin begünstigt. Wasserstoffsuperoxyd kann daher für die Milchkonservierung nur dann in Betracht kommen, wenn es gelingt, das Wasserstoffsuperoxyd in unschädlicher Weise zu entfernen. Dies scheint das „Hepin"-Verfahren von Römer und Much (Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyd durch Katalase aus Leber) in der Tat zu leisten.

Schlußsätze des Refer. K. B. Lehmann über schweflige Säure, Kochsalz, Salpeter, Salicylsäure, Benzoesäure, Zucker, Saccharin. 1. Schweflige Säure und ihre Salze. Die gasförmige schweflige Säure ist seit Jahrhunderten ein in der Kellerindustrie eingeführter und heute noch nicht entbehrlicher Körper — es ist dies fast der einzige Fall, daß ein stark giftiges Konservierungsmittel als unersetzlich erscheint. Übrigens entsteht etwas schweflige Säure auch durch Reduktion der Sulfate in der gärenden Flüssigkeit. — In neuerer Zeit spielt auch zur Bleichung bez. Hellerhaltung von Hopfen und insbesondere von Dörrgemüsen die gasförmige schweflige Säure eine wichtige Rolle, wobei offenbar die konservierende Wirkung ganz nebensächlich neben der bleichenden (reduzierenden) erscheint. — Sulfite sind Jahrzehnte lang in sehr großem Umfang als „Konservesalz" oder Bestandteil von Konservesalzgemischen zur „Frischhaltung" von rohem Hackfleisch angewendet in allen Ländern, wo solches verkauft wird, insbesondere in Deutschland. Seit 18. Februar 1902 ist in Deutschland schweflige Säure zur Fleischkonservierung verboten, dadurch werden offenbar auch die in neuerer Zeit aufgetauchten und geprüften Verfahren getroffen, bei denen schweflige Säure in Gasform in dem Fleischaufbewahrungsraum entwickelt und von der Oberfläche des Fleisches aufgenommen wird (Kickton), obwohl sie hygienisch viel milder zu beurteilen sind, als die Anwendung von Natriumsulfit. — Die freie schweflige Säure ist ebensowohl wie ihre Verbindungen mit Basen und gewissen organischen Körpern: Aldehyden, Ketonen, Zucker u. s. f. giftig. Letztere Bindungen, welche besonders in neuester Zeit von Kerp, Rost und Franz im deutschen kaiserlichen Gesundheitsamt studiert sind, werden alle im Körper allmählich vollständig hydrolytisch gespalten. Ihre Giftigkeit hängt ab von der Menge Bisulfit, die sie enthalten, und der Raschheit und Vollständigkeit der Dissoziation, woraus sich die Konzentration des wirksamen Bisulfits ergibt. Mit einigen von Willkür nicht freien Annahmen läßt sich etwa die Giftigkeit gleicher Mengen von SO_2 vom Magen aus (in 10proz. Lösung) angeben nach den Arbeiten der eben genannten Forscher:

Bisulfit 2,
Glukosebisulfit $1^1/_2$,
Acetonbisulfit 1,
Sulfit 1,
Acetaldehydbisulfit $^1/_2$.

Die freie schweflige Säure ist noch erheblich wirksamer als das Bisulfit. — Die akute Giftigkeit der aus Geschmacksrücksichten noch anwendbaren Dosen von schwefliger Säure und ihrer Salze ist eine mäßige. Die Wirkung muß in erheb-

lichem Grade von den gleichzeitig im Magen vorhandenen Körpern (insbesondere Eiweiß) abhängig sein. Die für Fleisch gewöhnlich praktisch angewendeten Mengen bleiben in der Hälfte der Fälle unter 1 Prom. SO_2, schwanken oft zwischen 1 und 2 Prom. und erreichen nur selten 4 Prom., von diesen Mengen sind nach 24 Stunden im Fleisch noch 80 bis 65 Proz. erhalten, auch beim Braten verschwindet nur etwa die Hälfte. Nach Pfeiffer macht etwa 1 g Natriumsulfit mit 250 mg SO_2 in starker Verdünnung schon Magenbeschwerden, die aber sicher durch gleichzeitige reichliche Zufuhr von Fleisch gemildert werden. Fleisch wird also selten akute Störungen durch seinen Sulfitgehalt machen. — Bei längerer Zeit fortgesetzter Zufuhr bescheidener Mengen von Sulfiten in Fleisch ist jedoch von verschiedenen Autoren das Eintreten schwerer Körperveränderungen (bei Hunden) beobachtet, ohne daß das Allgemeinbefinden und das Körpergewicht leidet. Insbesondere hat Kionka angegeben, daß schon 180 mg SO_2 im Kilo Fleisch genüge, um in einigen Monaten bei Hunden ausgedehnte Gefäßverletzungen und Blutungen in die Lunge und andere innere Organe hervorzubringen. — In den Arbeiten des Gesundheitsamtes sind solche Symptome bei der akuten Vergiftung und der chronischen Zufuhr großer Dosen auch beobachtet, leider fehlt bisher aus dieser Quelle die Mitteilung über chronische Fütterungsversuche mit kleinen Dosen. Eine volle Bestätigung der Kionkaschen Angaben würde die strengste Beurteilung der SO_2 auch vom toxikologischen Standpunkt rechtfertigen. — Gegen Harringtons Versuche an Katzen, welche keine Blutungen, aber Nierendegeneration durch Sulfitfütterung ergaben, habe ich, gestützt auf eigene Erfahrungen über die enorme Häufigkeit pathologischer Nieren bei als gesund gekauften Katzen, gewisse Bedenken — jedenfalls stimmen Harringtons und Kionkas Befunde wenig überein. — Zur Beurteilung der Sulfite als Fleischkonservierungsmittel reicht aber die toxikologische Betrachtung nicht aus. Aus hygienischen Gründen sind sie absolut zu verbieten, da sie: 1. In den aus Geschmacksrücksichten noch anwendbaren Dosen (bis 5 Prom. Sulfit = 1,25 Prom. SO_2) recht mäßige Konservierungsmittel bei Zimmertemperatur darstellen und in der üblichen Menge von 1 Prom. Sulfit überhaupt kaum antibakteriell wirken (Altschüler, Lange). 2. Statt starke antibakterielle Kräfte zu entfalten, vielmehr konservierend auf das Oxyhämoglobin (Rubner, Kisskalt) wirken und eine frischrote Farbe selbst faulem Fleisch verleihen, ohne Bakterien oder Fäulnisprodukte zu zerstören. — Die schweflige Säure in den Dörrgemüsen und Dörrobstsorten wird bisher sehr mild beurteilt. Sie wird mehr zu Bleichzwecken als zur Konservierung angewendet und manchmal in sehr dreisten Dosen. Mit Recht haben Jacobi und Wallbaum Bedenken gegen die jetzt meist angenommene hohe Grenzzahl von 1,2 g SO_2 für 1 k Dörrgemüse ausgesprochen. Allerdings ist zu bedenken, daß ein Kilo Dörrgemüse etwa 8 bis 9 k frischem Gemüse entpricht, sodaß in 0,5 k zubereiteten Gemüses nur etwa 70 mg SO_2 aufgenommen werden — doch erscheint auch dies noch toxikologisch nicht erwünscht. Auch die schweflige Säure in feuchten Pflanzenkonserven ist toxikologisch ebenso einzuschätzen. — Hygienisch ist die schweflige Säure in Gemüsen viel milder zu beurteilen als in Fleisch, da Gemüse kaum pathogene Keime enthalten und auch eine Verschleierung von Verderbnis nicht leicht zu befürchten ist. — In Bier und insbesondere Wein sind kleine Mengen von schwefliger Säure zu dulden, freie schweflige Säure ist schon bis 10 mg hinunter in $^1/_2$ prom. Lösung, stets aber bei 50 mg von Wallbaum und Jacobi direkt leicht akut gesundheitsschädlich befunden. Leuch beobachtete etwa von 70 mg ab häufig akutes Unwohlsein. Die oft in großen Mengen vorhandene aldehydschweflige Säure ist nach allen Autoren viel weniger schädlich, Leuch fand etwa von 350 mg ab häufig akute Störungen. Grenzzahlen sind im deutschen Weingesetz nicht angegeben und schwer vorzuschlagen, ehe Versuche am Menschen über die chronische Zufuhr von kleinen SO_2-Mengen vorliegen.

2. Salpeter. Salpeter ist selbst in den höchsten praktisch verwertbaren Dosen (0,5 Proz.) kein antibakterielles Konservierungsmittel des Fleisches (Pettersson), hemmt aber das Auftreten von Schwefelwasserstoff (Petri und Maasson, Pettersson) wohl durch Oxydation desselben. Die Hauptwirkung

des Salpeterzusatzes besteht darin, daß die durch Reduktion aus ihr entstehende salpetrige Säure charakteristische rosa bis rot gefärbte Blutfarbstoffderivate erzeugt, die zum Teil kochbeständig sind (Lehmann mit Kisskalt und Kalkbrenner, Kobert, Haldane). Toxikologische Bedenken gegen die geringen, bei kunstgerechter Arbeit ins Fleisch gelangenden bez. darin verbleibenden Salpetermengen (nach Nothwang Spuren bis höchstens 3 Prom.) erscheinen zur Zeit unnötig.

3. Kochsalz. Nach den Untersuchungen der neueren Autoren (De Freytag, Wehmer, E. Stadler, Pettersson) besteht die Wirkung des Kochsalzes bei der Konservierung von Fleisch, Fisch u. s. f. in einer mit der Konzentration steigenden Hemmung der Bakterienvermehrung, ohne daß so leicht eine Abtötung stattfindet. Bei 5 Proz. Kochsalz bleibt die Vermehrung der obligaten Anaeroben aus, 10 Proz. hemmt die meisten Stäbchen, aber sogar 15 Proz. sind noch auf die Vermehrung von einzelnen Kokken und Hefen ohne Einfluß, so daß erst bei 20 bis 25 Proz. eine ziemlich absolute Hemmung des Bakterienlebens eintritt. In manchen Fischkonserven (Appetitheringe u. s. w.) wählt man den Gehalt absichtlich nur um 10 Proz. herum, um erwünschte Gärungen rein auftreten zu sehen. — Verluste an Eiweiß und besonders Phosphorsäure sind beim Pökeln durch Übertritt dieser Stoffe in die Pökellake nicht zu vermeiden, doch erscheint dieser Nachteil nicht allzu wesentlich gegenüber der Billigkeit und Raschheit, mit der die Salzpökelung sich vollzieht. Das Vorkommen von Skorbut bei ausschließlicher Ernährung mit Salzkost spricht nicht gegen eine verständige Verwendung derselben.

4. Salicylsäure. Salicylsäure ist in Spuren in Früchten sehr weit verbreitet, doch ist es falsch, daraus die Zulässigkeit des Zusatzes der zur Konservierung notwendigen Salicylsäuremengen ableiten zu wollen. Der Zusatz von Salicylsäure zu alkoholischen Getränken, pflanzlichen Konserven aller Art war vor etwa 25 Jahren auch in Deutschland weit verbreitet, ist aber jetzt bei Wein verboten, bei Bier verschwunden, dagegen für zuckerarme Fruchtsäfte noch viel verwandt. Aus anderen Ländern, z. B. den Vereinigten Staaten, hört man viele Klagen über dreiste Salicylsäureverwendung. — Die Salicylsäure bewährt sich in Mengen von 0,1 bis 0,3 g (selten 0,5 bis 1,0 g) für 1 k als ziemlich wirksames Konservierungsmittel, nach Prior sind schon 50 mg für 1 *l* Bier von sehr starkem Einfluß auf die Haltbarkeit, Die Schwerlöslichkeit in Wasser und der starke Geschmack setzen der Verwendung ziemlich enge Grenzen. Die akute Schädlichkeit der Salicylsäure ist gering, Dosen von $^1/_2$ g wirken bei einmaliger Zufuhr in geeigneter Verdünnung kaum jemals deutlich schädlich. Bei fortgesetzter Zufuhr von $^1/_2$ g während 75 bis 91 Tagen sah ich bei gesunden Männern keine Andeutung von Schädigung und heute, 22 Jahre später, sind die beiden Versuchspersonen noch vollkommen rüstig, die klinische Erfahrung berichtet über Schädigungen (cerebrale Symptome, Nierenerkrankung) durch einmalige große Dosen etwa von 4 g an. — Die ausgedehnten neuen Versuche von H. W. Wiley an vielen Menschen mit Einfuhr salicylsäurehaltiger Nahrung lassen sich zwar nicht zu einem schlagenden Beweise für die allgemeine Schädlichkeit der Salicylsäure in kleinen Dosen verwenden, doch sind leichte Nachteile für einzelne Versuchspersonen wohl nicht zu bestreiten, sodaß auch die häufige Verwendung der Salicylsäure auf toxikologische Bedenken stößt. Ihre besondere Schädlichkeit für Nierenkranke ist bei der Häufigkeit leichter unbeachteter Nierenerkrankungen nicht zu übersehen und bei der hygienischen Beurteilung im Auge zu behalten.

5. Benzoesäure. Die Benzoesäure und ihre Salze sind in Vegetabilien häufig gefunden, die beliebten Preißelbeeren (Vaccinium vitis idaea) enthalten 600 bis 800 mg pro 1 k. Neuerdings ist Benzoesäure ein wichtiges Konservierungsmittel geworden und wie es scheint namentlich in den Vereinigten Staaten viel angewendet, auch in Deutschland ist es neuerdings als Bestandteil von Fleischkonservesalzen häufig gefunden (Pollenske, Matthes und Fritz Müller), auch für Milch sind Benzoate empfohlen. — Nach der noch spärlichen vorliegenden Literatur ist die antibakterielle Kraft der Benzoesäure entschieden (um etwa 30 Proz.) der der Salicylsäure überlegen (Fleck, Kickton), während ihre

Giftigkeit jedenfalls nicht größer, vielmehr offenbar geringer ist. Eingehende Versuche mit Benzoesäure nach den verschiedensten Richtungen scheinen dringend notwendig.

6. Zucker. Die antibakterielle Wirkung des Zuckers in mittleren und starken Konzentrationen ist in neuerer Zeit scheinbar nicht speziell studiert, sie dürfte viele Analogien mit der des Kochsalzes aufweisen. Jedenfalls gehört Zucker zu den hygienisch unbedenklichen Konservierungsmitteln.

7. Saccharin. Saccharin ist eine zeitlang unter dem Titel eines Konservierungsmittels namentlich Bier zugesetzt worden. Eine Substanz, die 400 bis 500mal süßer als Zucker ist, verändert aber dermaßen den Geschmack eines Nahrungsmittels, daß kein Zweifel besteht, daß nicht die minimale Konservierwirkung, sondern der Wunsch, den Geschmack und Verkaufswert billig zu heben, die Veranlassung zum Saccharinzusatz gegeben hat.

Futtermittel.

Verfahren zur Herstellung von haltbaren Futtermitteln unter Benutzung von Trebern von J. Neustätter (D. R. P. Nr. 184 249) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Treber im Gemisch mit den anderen Bestandteilen des Futtermittels unter hohem Druck zu Briketts gepreßt werden. — Zur Herstellung eines Futtermittels für Pferde werden Treber, Hafer, letzterer event. in unzerkleinerter Form, und Häcksel unter hohem Druck zu Briketts gepreßt.

Verfahren zur Herstellung eines insbesondere als Fischfutter zu verwendenden haltbaren Blutproduktes von A. Feldheim (D. R. P. Nr. 190 921) ist dadurch gekennzeichnet, daß das Blut in geschlossenen Gefäßen mit Hilfe des bekannten Appertschen Verfahrens in eine feste, fleischähnliche Masse übergeführt wird.

Die Kartoffeltrocknerei von H. Pauksch wird von Rehfeld (Z. Spirit. 1907, 388) als vorteilhaft empfohlen. — W. Goslich (das. S. 240) beschreibt die Kartoffeltrockenanstalt in Ventschow.

Die Trockenkartoffel ist nach E. Parow (Z. Spirit. 1907, 399) ein ausgezeichnetes Pferdefutter.

Trockenkartoffeln als Futtermittel. Nach Fütterungsversuchen von Schneidewind (Z. Spirit. 1907, 488) werden die mit direkten Feuergasen getrockneten Kartoffeln von Schweinen erheblich schlechter ausgenutzt als Mais und Gerstenschrot.

Die Ermittelung des Gehaltes der Futtermittel an verdaulichem Eiweiß beschreibt A. Stutzer (J. Landw. 54, 235).

Nährwirkung der Amide. Nach M. Müller (Fühlings landw. Ztg. 56, 219) kann das im Heu vorkommende Amidgemisch in leicht löslicher Form den Stickstoffansatz günstig beeinflussen. Es hat einen fast doppelt so großen Stickstoffansatz bewirkt wie das freie leicht lösliche Asparagin und einen ungefähr gleich großen wie das Blutalbumin. Wenn die Amide Eiweiß schützen und selbst zu Eiweiß werden können, ferner, wenn ein leicht lösliches Amidgemisch oder sogar ein einzelnes Amid (Asparagin) in schwer löslicher Form den Stickstoffansatz ganz erheblich günstig beeinflussen kann, so sind die Amide keineswegs für die

Ernährung bedeutungslos und sie müssen eher den Eiweißstoffen als den Kohlehydraten zugezählt werden.

Eiweißersatz durch Amide. Nach R. Friedländer (Landw. Vers. 67, 282) sind die Amide der Melasse viel weniger nützlich als Eiweiß.

Die Verdaulichkeit einiger Rückstände der ätherischen Ölfabrikation aus der Fabrik von Schimmel & Cp. untersuchte F. Honcamp und T. Katayama (Landw. Vers. 67, 105). Die Versuche ergaben (auf Trockensubstanz bezogen) in Prozenten:

	Rohnährstoffe				Verdaul. Nährstoffe			
	Roh-protein	N-freie Extrakt-stoffe	Rohfett	Rohfaser	Roh-protein	N-freie Extrakt-stoffe	Rohfett	Rohfaser
Kümmel . . .	24,88	35,40	16,06	15,89	14,90	26,97	15,53	13,46
Fenchel . . .	17,88	38,69	16,71	15,58	6,83	26,00	15,52	7,25
Anis	18,28	36,41	18,59	10,71	9,83	24,90	17,51	0,05
Ajowan . . .	16,19	27,96	33,20	9,08	8,20	14,00	31,40	2,80
Selleriesamen .	18,48	24,96	31,32	14,58	7,40	9,00	30,00	4,60
Koriander . .	15,08	21,27	26,40	30,98	8,30	1,70	23,20	17,50

Stickstofffreie Extraktstoffe in Ölkuchen bespricht P. Christensen (J. Landw. 55, 47).

Das Maizenafutter, auch „Maisolin" genannt, ein Abfallprodukt bei der Verarbeitung des Maises auf Stärke und Glukose, enthält nach O. Kellner (Landw. Vers. 66, 256) nur Bestandteile des Maiskorns mit Ausschluß jedoch der Keime und vorwiegend Maisstärke in vormals gequollenem Zustande. Es zeigt einen angenehmen brotähnlichen Geruch und gab eine schwache Reaktion auf Schwefeldioxyd und enthielt: 26,70 Proz. Rohprotein, 59,74 Proz. stickstofffreie Extraktstoffe, 3,72 Proz. Rohfett, 7,49 Proz. Rohfaser, 2,35 Proz. Asche, 24,33 Proz. Eiweiß.

Die Preisberechnung der Handelsfuttermittel bespricht R. Renner (Fühlings landw. Ztg. 16, 6). Kellner legt für die Beurteilung des Nährwertes der Futtermittel deren Stärkewert zu Grunde. Unter Stärkewert ist diejenige Menge Stärkemehl zu verstehen, welche als Zulage zu einem mäßigen Grünfutter an erwachsene Wiederkäuer beigegeben ist, um ebensoviel Körperfett zu erzeugen, wie 100 Teile der betreffenden Futtermittel unter denselben Umständen. Der Stärkewert eines Futtermittels wird gebildet aus dem Stärkewert der verdaulichen Nährstoffe. Renner führt noch die Werteinheit ein. Um die Summe der Werteinheiten eines Futtermittels zu finden, addiert man zu der Zahl für den Stärkewert ⅔ der Zahl für den Eiweißgehalt. So berechnet sich z. B. für Erdnußkuchen mit 75,7 Proz. Stärkewert und 38,7 Proz. Eiweiß: $75,7 + \frac{2}{3} \times 38,7 = 105,1$ Werteinheiten. Nunmehr hat man bloß den Marktpreis für 100 k des Futtermittels durch die Summe der Werteinheiten zu dividieren, um den für eine Werteinheit zu

zahlenden Preis zu erhalten. — Zu Anfang des laufenden Jahres betrugen die Preise: für 1 k Eiweiß = 27,59 Pfg., für 1 k Stärkewert = 17,25 Pfg.:

Futtermittel	100 k enthalten		Werteinheiten für 100 k	Marktpreis für 100 k Mk.	Eine Werteinheit kostet Pfg.
	verdauliches Eiweiß k	Stärkewert k			
Trockenschnitzel . .	8,6	51,0	85,4	8,3	15,5
Melasseschnitzel . . .	2,7	50,5	52,3	8,2	15,6
Baumwollsaatmehl . .	40,7	73,1	100,2	15,7	15,7
Reisfuttermehl . . .	6,0	68,4	72,4	11,4	15,7
Erdnußmehl	38,7	75,7	101,5	16,5	16,2
Leimkuchenmehl . .	27,2	71,8	89,9	16,2	18,0
Fleischfuttermehl . .	63,6	89,9	132,3	24,0	18,1
Biertrebermelasse . .	6,8	48,2	52,7	9,6	18,2
Maisschlempe	15,1	60,6	70,7	13,3	18,8
Biertreber	13,7	48,4	57,5	11,6	20,1
Weizenkleie	9,8	42,6	49,1	10,3	20,9
Malzkleie	11,4	38,7	46,3	10,8	23,3

III. Gruppe.

Gärungsgewerbe.

Hefe und Gärung.

Zur Herstellung von Kunsthefe will G. Fritsche (D. R. P. Nr. 179915) das Hefengut mit einem Gemisch von 40proz. Formaldehyd und 2 Teilen Milch versetzen, z. B. auf 2 hl Hefengut 300 cc Formaldehydmilch, die aus 100 cc Formaldehyd und 200 cc abgekochter Kuhmilch besteht. Das so hergestellte Gut ist kräftiger als das gewöhnliche und wirkt entsprechend energischer. Die vergorene Maische zeigt einen geringeren Endsäuregrad und die Mehrausbeute einer mit der verbesserten Kunsthefe vergorenen Maische beträgt 2,2 bis 3 Proz.

Anstellverfahren für die Gewinnung von Würzehefe von J. Th. Board (D. R. P. Nr. 180338) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Gärung in drei gesonderten Stadien vorgenommen wird, indem zunächst eine geringe Menge in bekannter Weise gesäuerter Dickmaische vollständig vergoren, die dabei erzeugte Hefe in bekannter Weise abgeschieden, einer größeren Menge Klarwürze als Anstellgut zugesetzt und diese Würze nach teilweiser Vergärung mit der ganzen zu verarbeitenden Würzemenge vermischt wird. Für 455 hl der zu verarbeitenden Gesamtwürze wird eine Dickmaische aus 45 bis 50 k Rohmaterial, vorzugsweise aus Malz und Roggen oder Malz, Roggen und Melasse, unter Zusatz von so viel Wasser bereitet, daß die Masse 163 bis 182 *l* beträgt und einen Saccharometergehalt von 20° Balling in der ausgepreßten Flüssigkeit zeigt. Dieser Dickmaische wird nach gehöriger Säuerung Hefe in der Menge von 2 bis 3 k zugesetzt und alsdann die Masse der Gärung überlassen. Nach beendeter Gärung wird die Hefe durch Waschen in einem Siebe von der Dickmaische getrennt und danach in eine Wassersäule eingetragen. Die zu Boden sinkende reife, ausgewaschene Hefe wird von der unreifen Hefe, sowie den anderen Fermenten getrennt. Die so erhaltene reife Hefe ist von hohem Reproduktionsvermögen und dient zunächst zur Vorgärung von etwa 27 bis 28 hl klarer Würze, d. i. etwa 6 Proz. der zu verarbeitenden Gesamt-

menge von 455 hl. Diese klare Würze braucht keine besondere Zusammensetzung zu haben, muß aber während der Gärung gelüftet werden; ist sie auf etwa $^1/_3$ ihrer ursprünglichen Saccharometeranzeige vergoren, so wird sie dem Rest der zu verarbeitenden Würze zugesetzt, deren Vergärung alsdann in gewöhnlicher Weise vor sich geht.

Verfahren in Lufthefefabriken eine kontinuierliche Kunsthefe zu führen von A. Wenck (D. R. P. Nr. 186 163).

Verfahren zur Erzeugung von Preßhefe aus Rüben- und Kartoffelsaft von K. Kruis und F. Ringhoffer (D. R. P. Nr. 180 594) ist dadurch gekennzeichnet, daß man aus den beim Abpressen der Rüben verbleibenden Rückständen durch Auslaugen und aus den Kartoffelrückständen durch Aufschließen mittels Säure oder Malzverzuckerung Lösungen gewinnt, welche durch Zusatz der fehlenden Stoffe, Sterilisation und Filtration, allein oder gemischt, mit oder ohne Melassezusatz auf Hefewürze verarbeitet werden.

Verfahren zum Bekleiden von Gärbottichen aus Betonmasse, Cement oder einem ähnlichen Stoff mit einem gegen die Einwirkung angreifender Flüssigkeiten widerstandsfähigen Material von M. Hönig (D. R. P. Nr. 183 448) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Betonmasse, der Cement o. dgl. durch einen isolierenden Zwischenraum, der durch eine ruhende Luftschicht oder durch eine Lage von Kies oder einem ähnlichen grobkörnigen, Luftzwischenräume enthaltenden Stoff gebildet ist, von dem in bekannter Weise als Unterlage für das Auskleidematerial (Gemisch von anorganischem Streumehl, Pech und Lack o. dgl.) dienenden Drahtgewebe o. dgl. getrennt ist, so daß die Betonmasse, der Cement o. dgl. mit dem Überzugsmaterial nicht direkt in Berührung kommen.

Beweglicher Gärbottich- oder Hefengefäßkühler von St. Lysakowski (D. R. P. Nr. 179 987) ist gekennzeichnet durch die Vereinigung von flach konisch ausgebildeten Kühlrohren mit trichterförmig zulaufenden, auf- und niederklappbaren Deckeln, die an ihrer Spitze eine Öffnung besitzen, durch die die Maische beim Senken des Kühlers austritt, während sie beim Aufwärtsbewegen über die Deckel herabfließt.

Verfahren zum kontinuierlichen Vergären von Flüssigkeiten in miteinander kommunizierenden Behältern von L. A. van Rijn (D. R. P. Nr. 180 993) ist dadurch gekennzeichnet, daß die durch die miteinander verbundenen Behälter strömenden Flüssigkeiten zwecks Vermeidung des Ansammelns toter Hefenzellen oder anderer schädlicher Organismen in allen ihren Teilen mittels Rührvorrichtungen, die den Boden und die Wände der Behälter abstreichen, in gleichförmiger Bewegung gehalten werden.

Die Giftwirkungen von Getreide auf Hefe untersuchte F. Hayduck (W. Brauer. 1907, 673 u. 746). Darnach enthalten Roggen, Weizen und Gerste Stoffe, die für untergärige Bierhefe giftig sind. Weizenmehl und unter bestimmten Bedingungen hergestellte

wässerige Auszüge daraus wirken auch giftig auf obergärige Brennerei- und Preßhefen. Für Mais konnte eine Giftwirkung auf Hefe bisher nicht festgestellt werden; Hafer zeigt sie nur in einem gewissen Stadium der Keimung. — Die Getreidegiftwirkungen auf Hefe äußern sich nur bei Gegenwart von vergärbarem Zucker und bei Abwesenheit bestimmter Salze und können beobachtet werden an der verringerten Gärleistung der Hefe (Triebkraftbestimmung) und am Absterben der Hefezellen (Mikroskop). — Das Gift ist unter den Eiweißstoffen des Getreides zu suchen. Der Giftstoff wird nicht gelöst durch Alkohol und Äther, wohl aber durch Glycerin. Er wird ferner gelöst von Wasser bei Gegenwart peptischer Enzymen (Hefepeptase, Pepsin) und von verdünnter Säure. Durch weitgehenden enzymatischen Abbau (Trypsin) wird der Giftstoff zerstört, desgleichen durch Hydrolyse mit Säure und Alkali. Er wird nur teilweise zerstört durch Mälzen, Darren und Vermaischen des Getreides. Erhitzen auf 100° und Kochen mit Wasser zerstört den Giftstoff im Roggen, aber nicht im Weizen. Letzterer wird auch durch Kochen mit Alkohol nicht in seiner Giftwirkung beeinträchtigt. — Der Giftstoff wird aus einem sauren wässerigen Weizenauszuge durch Neutralisieren mit Alkali als fein verteilter Eiweißniederschlag gefällt. Die Giftwirkung des Weizenmehles (bei Roggen und Gerste nur teilweise untersucht) wird vollständig aufgehoben oder abgeschwächt durch anorganische Salze. Vollständig heben auf Calciumcarbonat und Soda; dann folgen, mehr oder weniger stark abschwächend, andere Kalksalze, ferner Barium und Zinksalze, alle schon in geringen Mengen wirksam. Weiter wirken abschwächend, aber nur bei weit größerer Menge, die Chloride, Sulfate und Phosphate des Kaliums und Ammoniaks. In der Mitte zwischen der ersten (Erdkalisalze) und der zweiten Salzgruppe (Alkalisalze) stehen ihrer giftaufhebenden Fähigkeit nach die Magnesiumsalze. — Die untergärige Bierhefe wird durch gute Ernährung nicht widerstandsfähiger gegen das Getreidegift gemacht. Auch in Würze und in mit Hefewasser versetzter Rohrzuckerlösung wirkt Weizenmehl giftig auf die Hefe. Die Giftwirkung in diesen Lösungen geht nur dann zurück oder bleibt aus, wenn die vorhandenen Salze (Kalksalze) eine gewisse Grenze überschreiten. Durch Alter oder warme Lagerung geschwächte Hefen sind etwas empfindlicher gegen Weizenmehl, als frische Hefen. Durch Züchtung unter den Bedingungen der Lufthefefabrikation (Preßhefe) wird die untergärige Bierhefe nicht widerstandsfähiger gegen das Weizengift gemacht. Der Unterschied zwischen untergärigen Bierhefen einerseits und Brennerei- und Preßhefen andererseits bezüglich ihrer Giftempfindlichkeit ist demnach ein Rassenunterschied. — Die untergärige Bierhefe hebt in einem rohrzuckerhaltigen, wässerigen Weizenauszuge, in welchem sie abstirbt, die Giftwirkung auf.

Verwendung von Mineralsäure zur Hefenbereitung. Bücheler (Z. Spirit. 1907, 448) verteidigt sein Patent (J. 1901, 380), während das Institut für Gärungsgewerbe (das. S. 10, 381, 422 u. 467) dasselbe für wertlos erklärt.

Das Verhalten der Kulturheferassen in zusammengesetzten Nährlösungen untersuchte sehr eingehend W. Henneberg (W. Brauer. 1907, 542 u. 620).

Natürliche Reinzucht. F. Stockhausen (W. Brauer. 1907, 285) bespricht ausführlich die Arbeiten über Ökologie nach Beijerinck.

Oberhefe und Unterhefe. Nach Versuchen von E. Ch. Hansen (Centr. Bakt. 18, 577) über Variation und Erblichkeit zeigen Unterhefen die stärkste Variationsbewegung, Oberhefen die stärkste Erblichkeit.

Die Beurteilung von Betriebshefe bespricht H. Will (Z. Brauw. 1907, 597).

Die Sproßpilze ohne Sporenbildung, welche in Brauereibetrieben vorkommen, bespricht H. Will (Z. Brauw. 1907, 347).

Kugelhefe und Riesenzellen bei einigen Mucoraceen besprechen G. Ritter und P. Lindner (Z. Spirit. 1907, 423; W. Brauer. 1907, 467).

Pseudovakuolen in Hefezellen bespricht J. van Hest (Centr. Bakt. 18 Nr. 24). P. Lindner (W. Brauer. 1907, 430) macht Bemerkungen dazu.

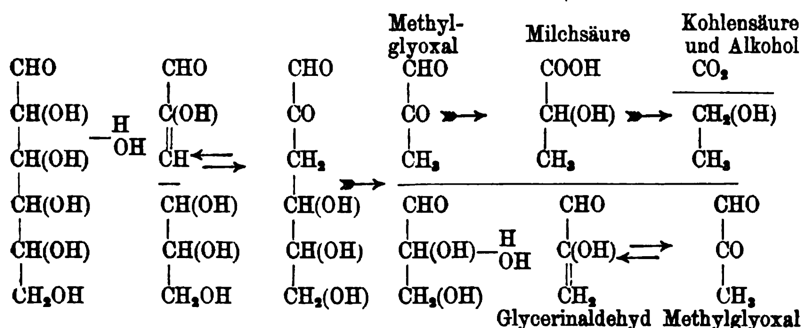
Den physiologischen Zustand der Hefe untersuchte eingehend H. Lange (W. Brauer. 1907, 417 u. 524). Darnach ist der physiologische Zustand der Hefe bedingt durch den Bestand und die Tätigkeit ihrer Enzyme. Auf die Veränderungen des Enzymbestandes und die Arbeitsleistung der Enzyme sind von Einfluß: a) Temperatur sowohl in ruhender wie in gärender Hefe. b) Lüftung. c) Ernährung und d) Reizwirkungen. — Durch diese Einflüsse kann die Gärleistung einer bestimmten Zellenzahl in dem gleichen Zeitraum um ein mehrfaches erhöht werden. — Die Hefe wird durch Reizwirkungen zur Zymasebildung veranlaßt. Durch Schrot oder Mehl von Weizen, Roggen und Gerste wird eine starke Giftwirkung auf Hefe hervorgebracht. Gewisse Heferassen werden in kürzester Frist bis über 95 Proz. der Zellen durch den Giftstoff getötet. (Mais und Hafer zeigten die Giftwirkungen nach bisherigen Versuchen nicht.) Am empfindlichsten gegen diesen Giftstoff sind die untergärigen Brauereihefen in Rohrzuckerlösungen mit destilliertem Wasser unter Zusatz von Getreideschrot. Weniger empfänglich sind die Brennereihefen.

Die Stickstoffernährung der Hefe untersuchte H. Pringsheim (Biochem. Zft. 1907, 121). Außer durch die Anwesenheit Fuselöl gebender Aminosäuren in der Nährlösung wird die Fuselölbildung durch ungünstige Lebensbedingungen der Hefe intensiert. Solche sind hohe Gärtemperatur, Stickstoffmangel und Überfütterung der Hefe mit Stickstoff. Schwacher Säuregrad, der auf das Leben der Hefe günstig wirkt, setzt auch die Fuselölbildung herab. Die Frage

nach der Rolle, welche die Fuselölbildung im Leben der Hefe spielt, ist ebenso wie die nach der der Alkoholbildung schwer zu beantworten. Der Energiegewinn, der der Hefe durch die Umwandlung der Aminosäuren in Fuselöl erwächst, ist im Vergleich zu dem aus der Zuckerspaltung gezogenen gering. Auch kann die Abwehrung von Fremdorganismen durch die Giftigkeit des Fuselöls bei gleichzeitiger Anwesenheit von so viel mehr Alkohol kaum von Nutzen sein. — Alle untersuchten Gärungsalkohole enthalten Fuselöl. Durch die Stickstoffausscheidungsprodukte kommen immer Fuselöl gebende Aminosäuren in die Nährflüssigkeit, auch wenn solche ursprünglich nicht vorhanden waren. Durch den Stickstoffumsatz, die Aufnahme des Stickstoffs während der ganzen Gärdauer unter gleichzeitiger Ausscheidung von stickstoffhaltigen Produkten durch die Hefe werden diese Aminosäuren immer in Fuselöl verwandelt. Man kann also sagen, keine Gärung ohne Fuselöl gebende Aminosäuren in der Gärflüssigkeit, folglich auch keine Gärung ohne gleichzeitige Bildung von Fuselöl. Das Fuselöl ist also kein Nebenprodukt der Zuckerspaltung, sondern ein Stoffwechselprodukt der Hefe. — Das gleiche läßt sich auch vom Glycerin und der Bernsteinsäure sagen. Die Analogie zwischen den Faktoren, die die Fuselölbildung und besonders die des Glycerins beeinflussen, ist eine große. Die Bildung beider hängt von der Lebensenergie der Hefe ab, sie wird durch reichliche Ernährung, z. B. durch stickstoffhaltige Produkte, gesteigert; hohe Temperatur und Zuckerkonzentration setzt sie herauf, geringer Säuregrad der Nährlösung vermindert beide. Bei Reinkulturgärung tritt infolge der günstigen Lebensbedingungen für die Hefe wenig Fuselöl und Glycerin auf. Bei der Hefeselbstvergärung wurden beide Stoffwechselprodukte beobachtet, wogegen bei der zellfreien Gärung nur minimale Mengen aufgefunden wurden. Hohe Temperatur vermehrt auch die Bernsteinsäurebildung. — Nachwort dazu von Hayduck und Pringsheim (W. Brauer. 1907, 67).

Entstehung des Glycerins bei der alkoholischen Gärung. R. Reisch (Centr. Bakt. 18, 396) schließt aus seinen Versuchen, daß das Glycerin nicht als ein direktes Gärungsprodukt, sondern als ein Stoffwechselprodukt der Hefe anzusehen ist. Das Maximum der Geschwindigkeit der Glycerinbildung im Moste ist ungefähr bei 4 bis 6 Vol.-Proz. Alkohol erreicht, und sinkt dann wieder herab. Die Glycerinbildung findet vornehmlich in den ersteren Stadien der Gärung statt, zur Zeit der intensivsten Gärung ist sie am größten und nimmt am Schluß der Gärung schnell ab.

Den chemischen Verlauf der Gärung bespricht Wohl (Z. angew. 1907, 1169), besonders die Wärmeentwickelung bei der Bildung von 2 Mol. Milchsäure aus 1 Mol. Traubenzucker. Es handelt sich bei der Gärung wie bei allen enzymatischen Prozessen um eine oft nebeneinander verlaufende Aufnahme und Abspaltung von Wasser:



Dieser Weg führt also über Methylglyoxal, Milchsäure und den Glycerinaldehyd. Nachgewiesen ist bisher bloß das regelmäßige Auftreten kleiner Mengen Milchsäure während der Gärung, die als Zwischenprodukt aufgefaßt wird, während andere sie als Nebenprodukt ansehen. Den wesentlichen Einwand gegen die obige Auffassung, daß weder Glycerinaldehyd, noch Methylglyoxal, noch Milchsäure unter den Bedingungen, unter denen Zucker in Alkohol und Kohlensäure zerfällt, der Gärung unterliegen, also auch nicht die wirklichen Zwischenprodukte sein können, will Wohl dadurch entkräften, daß bei diesen Gärversuchen die Moleküle der lokalen Überhitzung durch die beim Zerfall von 1 Mol. Traubenzucker in 2 Mol. Milchsäure frei werdende Reaktionswärme entbehren. (Vgl. Biochem. Zft. 5, 45.)

Zwischenprodukte der alkoholischen Gärung. Nach A. Slator (Ber. deutsch. 1907, 123) kann Milchsäure kein Zwischenprodukt der alkoholischen Gärung sein.

Alkoholische Gärung in den Pflanzen- und Tierzellen. Nach J. Stoklasa (Chemzg. 1907, 1228) ist der Prozeß der anaeroben Atmung der Pflanzenzelle eine unter Milchsäurebildung vor sich gehende alkoholische Gärung, deren Mechanismus in der Pflanzenzelle von der Art der in ihr vertretenen Kohlehydrate abhängig ist.

Methylglyoxal ist nach P. Mayer (Biochem. Zft. 1907, 435) durch Hefe nicht vergärbar.

Theorie der alkoholischen Gärung. W. Löb (Z. Elektr. 1907, 511) schließt aus der biologischen Natur der Gärung und der durch stille Entladung durchführbaren Zuckersynthese aus Alkohol und Kohlensäure, daß der Zucker unter der Wirkung des Enzyms entpolymerisiert werde und in labile (CO, H_2)-Reste zerfalle, deren beständige, aber in der Gärung nicht auftretende Form der Formaldehyd ist. Zwischen diesen ungesättigten Resten, die aus dem direkten Zuckergehalt stammen, entstehen Alkohol und Kohlensäure durch Synthese unter Energielieferung. Nach vollständiger Entpolymerisierung des Zuckers können also einfache synthetische Reaktionen ohne hypothetische Zwischenprodukte die Endprodukte liefern.

Die bei der alkoholischen Gärung entstehende Bernsteinsäure ist nach R. Kunz (Z. Unters. 12, 641) kein Spaltungsprodukt des Zuckers, sondern sie entsteht aus der Hefe durch einen enzymatischen Vorgang, ist also ein Stoffwechselprodukt.

Die Bildung flüchtiger Produkte der alkoholischen Gärung untersuchten E. Kayser und A. Demolon (Ann. brasser. 1907, 313) bei der Weingärung. Das Verweilen der Weine auf dem Geläger bei Gegenwart von Sauerstoff und unter Ausschluß von Infektionen begünstigt die Bildung einer großen Menge Aldehyd, was auf die Wirkung der aeroben Hefe zurückzuführen ist. Dagegen sind diese Bedingungen der Ätherbildung ungünstig. Diese Oxydation verursacht nur eine geringe Bildung von Säuren, die vielmehr erst beim Altern der Weine auf dem Faß zu entstehen scheinen. Gemäßigtes Licht begünstigt die alkoholische Gärung und dementsprechend die Bildung der höheren Alkohole. Die in sterile Traubenmoste eingeimpften Reinhefen bilden stets höhere Alkohole; es ist daher vergebliche Mühe, deren Bildung durch Benutzung ausgewählter Hefen hintanzuhalten. Diese hängt vielmehr mit der Ernährung der Hefe zusammen; es spielt also die Zusammensetzung der Nährlösung die Hauptrolle. Die Moste der Charentes scheinen dieser Bildung hauptsächlich günstig zu sein. Da, wo ein Vergleich möglich ist, ist die Menge der höheren Alkohole proportional der Hefenvermehrung, d. h. dem Gewichte der Hefenernte. (Vgl. W. Brauer. 1907, 503.)

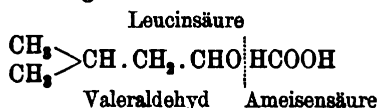
Die Bedingungen der Fuselölbildung und ihr Zusammenhang mit dem Eiweißaufbau der Hefe untersuchte F. Ehrlich (Ber. deutsch. 1907, 1027). Darnach ist die Fuselölbildung bei der Hefegärung eine Folge der eiweißaufbauenden Tätigkeit der lebenden Hefezelle und geht in dem Maße vor sich, wie die Hefe bestimmten Aminosäuren, besonders dem Leucin, Isoleucin und Valin, während der Vergärung des Zuckers den Stickstoff zur Deckung ihres Stickstoffbedarfs und zur Zymaseproduktion entzieht und die entsprechenden höheren Alkohole als unverdauliche Stoffwechselprodukte zurückläßt. Dabei entsteht aus dem Leucin der inaktive Isoamylalkohol, aus dem d-Isoleucin der aktive d-Amylalkohol und aus dem Valin der Isobutylalkohol. Für mehrere, in viel geringerer Menge als diese Bestandteile in den Fuselölen enthaltene Alkohole ist es ebenfalls sehr wahrscheinlich, daß sie ihren Ursprung bestimmten anderen Aminosäuren verdanken. — Die Hauptquellen für die Bildung des Fuselöls sind die in den natürlichen Maischen teils direkt vorhandenen, teils bei der Malzverzuckerung aus dem Eiweiß der Rohmaterialien abgespaltenen Aminosäuren, während das Eiweiß der Hefe dafür nicht wesentlich in Betracht kommt. Dies läßt sich vor allem aus der Tatsache folgern, daß bestimmte Beziehungen zwischen der Zusammensetzung der Fuselöle und der Maischen, aus denen sie hervorgegangen sind, bestehen. Besonders charakteristisch in dieser Hinsicht ist, daß das Melassefuselöl ungefähr gleiche Mengen Isoamylalkohol und d-Amylalkohol enthält, analog den Mengenverhältnissen, in

denen ihre Muttersubstanzen, Leucin und Isoleucin, in unvergorener, entzuckerter Melasse aufgefunden wurden, während im Korn- und Kartoffelfuselöl weniger optisch aktiver Amylalkohol gegenüber dem inaktiven vorhanden ist, was wieder damit übereinstimmt, daß auch in allen bisher untersuchten pflanzlichen Eiweißstoffen weniger Isoleucin als Leucin zu isolieren war [1]). Fuselöl aus dem Eiweiß der Hefe selbst entsteht bei der Gärung im wesentlichen nur dann, wenn die Hefe infolge mangelnder Stickstoffnahrung, zu hoher Erwärmung oder aus anderen Gründen einer teilweisen Autolyse unterliegt und den dabei anfangs abgespaltenen Aminosäuren, unter diesen besonders den Leucinen, sofort wieder den Stickstoff zur Regenerierung ihres Körpereiweißes entzieht. — Die Höhe der Fuselölausbeute hängt ebenso sehr von der Menge der vorhandenen Leucine wie von der Menge und der Natur der sonst noch anwesenden Stickstoffverbindungen ab. Die größten Mengen Amylalkohol erhält man, wenn man die Leucine mit reinem Zucker und reiner, möglichst stickstoffarmer Hefe in Abwesenheit jeder sonstigen Stickstoffsubstanz vergärt, wobei man durch zweckentsprechende Abmessung von Hefe und Zucker den Fuselölgehalt des Rohspiritus auf ein Maximum steigern kann. Sind dagegen aus den Leucinen und ihren Homologen noch andere Stickstoffsubstanzen vorhanden, wie in allen natürlichen Maischen, so wird stets weniger Fuselöl gebildet, als Leucine vorhanden sind, da die Hefe dann auch andere leicht diffusible Stickstoffkörper assimiliert und dabei einen Teil der Leucine unberührt läßt. Dies ist besonders der Fall, wenn Stickstoff in leicht abspaltbarer Form, wie im Asparagin oder in Form einfacher Ammoniumsalze, vorliegt. Durch Zugabe derartiger Stickstoffsubstanzen zu gärenden Maischen kann man selbst bei Gegenwart von größeren Leucinmengen die Entstehung von Fuselöl unterbinden, ohne daß es erforderlich ist, die Leucine aus der Lösung vorher zu entfernen. — Als praktisch wichtig ergibt sich also, daß man durch Zusatz von Leucinen und ihrer Homologen zu gärenden Maischen den Fuselölgehalt des Rohspiritus steigern kann, während sich andererseits durch Zusatz genügender Mengen anderer von der Hefe leicht assimilierbarer Stickstoffkörper die Bildung der höheren Alkohole bei der Gärung einschränken oder fast vollkommen verhindern läßt. — In theoretischer Hinsicht erscheint besonders bemerkenswert, daß durch die chemischen Vorgänge der Fuselölbildung ein genauerer Einblick eröffnet ist, wie die Hefe und vielleicht auch andere Pilze und niedere Pflanzen aus Aminosäuren wieder Eiweiß aufbauen. Bisher nahm man wohl ziemlich allgemein an, daß dieser Aufbau im pflanzlichen und tierischen Organismus in der Weise erfolgt, daß die aus Eiweiß abgespaltenen Aminosäuren unter

---

1) In ähnlicher Weise läßt sich auch die große Verschiedenheit der Weinbuketts und des Aromas der Trinkbranntweine, Kognak, Arrak, Rum u. dgl. sehr einfach auf die verschiedene und wechselnde Zusammensetzung der Eiweißstoffe ihrer Rohmaterialien (Weintraube bez. Reis, Zuckerrohr u. dgl.) zurückführen. (Vgl. auch Z. Zucker. 1907, 460.)

Wasseraustritt ähnlich wie jetzt bei den Polypeptidsynthesen Emil Fischers sich allmählich wieder zu höhermolekularen eiweißartigen Komplexen zusammenschließen. Doch hat schon E. Schulze darauf hingewiesen, daß wahrscheinlich in den Keimpflanzen ein Abbau der primären Eiweißzersetzungsprodukte in der Weise erfolgt, daß sich Ammoniak abspaltet, und daß dieses bald nach seiner Bildung für die Synthese organischer Stickstoffverbindungen verwendet wird. Die Fuselölbildung gibt nun den Beweis dafür, daß ein solcher mit einem Aufbau der Aminosäuren in der Tat nicht nur möglich, sondern im Leben der Hefe und vielleicht noch vieler anderer niederer Organismen der gewöhnliche ist, da hierbei über das Schicksal des abgespaltenen Ammoniaks ebenso wie der zurückbleibenden, stickstofffreien Substanz kein Zweifel mehr bestehen kann. Zu beachten ist ferner noch, daß diese Spaltung der Aminosäuren sich nur während der Gärung des Zuckers vollzieht, mag dieser nun in der Lösung bereits vorhanden oder wie bei der Selbstgärung der Hefe aus ihrem Glykogen zuvor entstanden sein, so daß hier vielleicht auch der Schluß berechtigt ist, daß außer dem aus den Aminosäuren abgespaltenen Ammoniak und event. der gleichzeitig daraus gebildeten Kohlensäure noch bestimmte, bei der Gärung auftretende Zuckerreste am Aufbau des Hefeeiweißes beteiligt sind. Wie indes der Abbau des Leucins und seiner Homologen zu den entsprechenden Alkoholen im einzelnen verläuft und welche Zwischenstufen dabei auftreten, läßt sich zurzeit mit Sicherheit noch nicht angeben. Es ist ebensowohl möglich, daß aus Leucin durch direkte Abspaltung von Carbaminsäure, die gleich weiter von der Hefe zu Eiweiß verarbeitet wird, Amylalkohol entsteht, wie daß dieser auf dem Umwege über das Amylamin sich bildet. Wahrscheinlich ist, daß zuerst aus dem Leucin Ammoniak abgespalten wird und intermediär Leucinsäure auftritt, daß diese aber sofort nach ihrer Entstehung nach dem Schema



in Valeraldehyd und Ameisensäure zerfällt. Der Valeraldehyd, der schon von Ordonneau bei der Gärung beobachtet ist, würde dann durch Reduktasen der Hefe in Amylalkohol und vielleicht zum Teil durch Oxydasen in Valeriansäure übergeführt werden, wodurch auch für die Entstehung dieser und ähnlicher Säuren bei der Hefegärung eine Erklärung gegeben wäre. — Zum Schluß wird bemerkt, daß die Fuselölbildung, die einen neuen, bisher nicht bekannten Abbau der Aminosäuren darstellt, nicht allein auf das Leucin und seine Homologen beschränkt ist, sondern daß die alkoholische Gärung der Aminosäuren, wie dieser Vorgang der Desamidierung und Kohlensäureabspaltung der Aminosäuren zu benennen ist, eine wichtige biologische Reaktion ist, die stets neben der alkoholischen Gärung des Zuckers in dem Maße verläuft, wie die Hefe den Stickstoff aus irgend einer Aminosäure für den Aufbau ihres Körper-

proteins verwendet. Die Spaltung der Aminosäuren erfolgt dabei nach der allgemeinen Gleichung:



$$R.CH(NH_2).CO_2H + H_2O = R.CH_2.OH + CO_2 + NH_3.$$

So gelang es, Tyrosin mit Zucker und Hefe zu dem schön kristallisierenden p-Oxyphenyl-äthylalkohol vom Schm. 92,5° zu vergären, der ein bei 111° schmelzendes Dibenzoat gibt. Ähnlich wurde das Phenyl-alanin der Phenyl-äthylalkohol, der Hauptbestandteil der Riechstoffe der Rose, und aus der Phenylamidoessigsäure der Benzylalkohol neben Benzaldehyd erhalten, und es läßt sich voraussehen, daß auf diesem Wege, von verschiedenen Aminosäuren ausgehend, noch eine ganze Reihe Alkohole und verwandter Verbindungen zu gewinnen sind. (Vgl. auch Biochem. Zft. 1906, 52.)

Die Wirkung der Oxalsäure auf Brauerei- und Preßhefe. Nach S. Lebedeff (W. Brauer. 1907, 182) dient die Oxalsäure in sehr geringen Mengen (bis 0,05 Proz.) für die Hefe in Würze als Erreger, in größeren Mengen schädigt sie zunächst die Zymase der Hefe und die Vermehrungsfähigkeit, bei 0,4 bis 0,5 Proz. tötet sie alle Hefezellen nach 2 Stunden. — Die Oxalsäure übt in Zuckerlösung schon von 0,001 Proz. an eine schädliche Wirkung auf die Hefe aus, und bei 0,1 bis 0,2 Proz. werden alle Hefezellen getötet. — Die Oxalsäure in gebundenem Zustande (oxalsaurer Kalk) ist bei 0,25 Proz. für die gärende Hefe schädlich, doch in schwächerem Grade als freie Oxalsäure. — Gips und Asparagin schwächen die schädliche Oxalsäureeinwirkung, und zwar erhöhen sie beide weit mehr die Lebensfähigkeit und die Angärungskraft als die schließliche Gärleistung der Hefe. — Auf die Zymase in Hefepreßsaft (nach Buchner) hat die Oxalsäure bis 0,03 Proz. keinen Einfluß; 0,04 bis 0,05 Proz. Oxalsäure vernichten die Zymase vollständig.

Hefegifte. Nach E. Drabble und D. G. Scott (Biochemical. J. 1907, 340) hemmen geringe Mengen von Salz- und Salpetersäure, sowie von Kali- und Natronlauge, das Wachstum und Gärungsvermögen der Hefezellen. Gleich große Mengen von Chlornatrium und Chlorkalium, oder salpetersaurem Natrium und salpetersaurem Kalium, haben keine merkliche Wirkung.

Den Einfluß der Mangansalze auf die alkoholische Gärung untersuchten E. Kayser und H. Marchand (C. r. 144, 574 u. 714; 145, 343); die Gärung wird dadurch beschleunigt.

Die Oxydationsvorgänge in der lebenden Zelle untersuchte O. Mohr (Z. Spirit. 1907, 10 u. 87). Von den zahlreichen Versuchen ergab z. B. eine Versuchsreihe, daß die Hefekatalase das zugesetzte Wasserstoffsuperoxyd vollkommen zersetzt hat (1 g H_2O_2 = 321 cc O), daß die Gegenwart von aktiver Peroxydase und Wasserstoffsuperoxyd die alkoholische Gärung sehr erheblich verzögert, daß Wasserstoffsuperoxyd für sich allein ohne Einwirkung auf die Gärung ist und daß der Zusatz von Peroxydase und Wasserstoffsuperoxyd ohne Einfluß auf die Gesamtsäure der vergorenen Flüssigkeit ist. — Schließlich wird folgende Hypothese über die Rolle der Peroxyde im Haushalt

der lebenden Zellen aufgestellt: Die Bildung von Peroxyden, die ausnahmslos bei allen langsamen Oxydationen zu beobachten ist, gehört zu den konstanten Faktoren, welche, wie Wärme, Licht u. s. w., eine bestimmte Rolle im Leben der Zelle spielen und denen sich die lebende Zelle notwendigerweise anpassen muß. Diese Anpassung der Zelle an Peroxyde macht sich in der Tatsache bemerkbar, daß die Zelle mit drei Kategorien von Enzymen arbeitet, welche zu den Peroxyden in Beziehung stehen: Oxygenase, Peroxydase und Katalase. — Um eine beständige Quelle aktiven Sauerstoffes zur Verfügung zu haben, sondert die Zelle Oxygenasen ab, Stoffe, welche den Atmosphärsauerstoff unter vorübergehender Bildung von Peroxyden fixieren. — Diese so gebildeten Peroxyde sind, ebenso wie das Wasserstoffsuperoxyd, das vielfach als sekundäres Produkt freiwilliger Oxydationen auftritt, in stark verdünntem Zustande wenig wirksam; sie werden aber, gerade so wie Wasserstoffsuperoxyd durch Ferrosulfat, durch die Peroxydase aktiviert. Das System Peroxydase + Peroxyd könnte die Oxydation verschiedener oxydierbarer Stoffe bewirken, welche die Lebewesen als Nahrungsmittel benutzen. — In gewissen Fällen, welche für die Bildung von Peroxyden besonders günstig sind, können diese für die Zelle eine Quelle der Gefahr werden, da bestimmte Partien der Zelle keine zu energische Oxydation vertragen. Um sich gegen diese Gefahr zu schützen, sondert die Zelle ein drittes hierhergehöriges Enzym ab, die Katalase. Die Aufgabe dieses Enzyms besteht darin, das Wasserstoffsuperoxyd, das meist von der hydrolytischen Spaltung organischer Peroxyde herrührt, die zunächst gebildet wurden, unter Entwickelung von molekularem oder passivem Sauerstoff zu zersetzen. Indem die Katalase das Wasserstoffsuperoxyd zersetzt, wirkt sie nicht nur schützend auf die zarteren Zellbestandteile, sondern auch zugleich als ein Agens, das chemische Kraft in Wärme umsetzt, da das Wasserstoffsuperoxyd eine endotherme Verbindung ist.

Zur Gewinnung von Zymasewürze wird nach M. Lorenz (D. R. P. Nr. 176 347) frische Hefe gemeinsam mit trockenen Drogen (Beeren, Kräutern u. dgl.) in der Weise verarbeitet, daß unter Zertrümmerung der Hefezellen durch die trockenen, scharfkantigen Bestandteile der Drogen die Zymaseflüssigkeit austritt und die in ihr löslichen Stoffe der Drogen ausgezogen werden, so daß eine Zymasewürze von besonders haltbarer und physiologisch wirksamer Beschaffenheit entsteht. Z. B. verreibt man 1 Teil Hefe mit 9 Teilen trockener Drogen, wie trockener Wachholderbeeren, Waldmeisterkraut oder anderer trockener Pflanzen und Früchte und preßt das Ganze sorgfältig ab. Die durch den Druck der scharfkantigen, trockenen Drogen aus den Hefezellen austretende Flüssigkeit erweicht die eingetrockneten Drogenteile teilweise und führt lösliche Drogenstoffe, wie Glykoside, Bitterstoffe, ätherische Öle u. s. w., in die zymasehaltige abgepreßte Hefeflüssigkeit über. Das zymasehaltige Erzeugnis soll in der Gär- und pharmazeutischen Technik gewerbliche Verwendung finden.

Die Herstellung von Hefeextrakt untersuchte A. Wiebold (Arch. Pharm. 1907, 291). Darnach ist die Selbstverdauung der Hefe das beste und rascheste Mittel, um Hefeextrakt von angenehmem Geruch und Geschmack bei hoher Ausbeute darzustellen. Alle in Anwendung gebrachten Zusätze zur Hefe vermindern entweder die Ausbeute und verschlechtern das Stickstoffverhältnis oder beeinflussen die organolytischen Eigenschaften des Extraktes ungünstig. Hefe ohne jeglichen Zusatz ergibt die beste Ausbeute und geeignetste Zusammensetzung des Extraktes, wie es auch in Geruch und Geschmack keinem anderen Extrakt nachsteht.

Die chemische Wirkung der Sporen untersuchte J. Effront (Mon. sc. 1907, 81). Die Bakteriensporen können in einen Zustand übergeführt werden, in dem sie die wesentlichen Eigenschaften der lebenden Zellen verlieren, aber die Fähigkeit beibehalten, Enzyme zu bilden. — Die chemische Arbeit, die sich im Laufe der Zeit in der Milch, im Wein, im Bier nach der Sterilisation vollzieht, muß, zum Teil wenigstens, auf die in ihrer Entwickelung gehemmten Dauersporen zurückgeführt werden. — Die Sporen des Bacillus subtilis vermögen große Mengen Diastase und Peptase zu bilden. — Die Bildung von Enzymen durch die Sporen wächst mit der Schwierigkeit ihrer Entwickelung, und die Höchstleistung tritt auf im Augenblick, in dem die Spore vollständig abgetötet wird. — Die verflüssigende und verzuckernde Kraft, die das Albumin durch die Behandlung mit Essigsäure annimmt, erklärt sich aus der konstanten Gegenwart von Sporen des Bacillus subtilis auf dem Eiweiß, und nicht, wie dies in letzter Zeit behauptet wurde, durch das Auftreten künstlicher Enzyme. Da hiermit das große enzymatische Vermögen der Sporen des Bacillus subtilis und ihre dauernde Anwesenheit in der tierischen Nahrung nachgewiesen ist, so hat man Grund zur Annahme, daß die Sporen eine wichtige Rolle bei der Verdauung spielen. (Vgl. W. Brauer. 1907, 84.)

Morphologische und physiologische Beschreibung einiger Penicillium-Arten von C. Weidemann (Centr. Bakt. 14 Nr. 24).

Verfahren zur Herstellung von Gärungsessig unter Verwendung ruhender Decken von Reinzuchtessigbakterien von H. Frings (D. R. P. Nr. 176 734) ist dadurch gekennzeichnet, daß sterile, beliebig temperierte Milch ununterbrochen und selbsttätig in große, zu einem luftdichten System vereinigte Schiffe geleitet und bei einmaligem Durchgange durch je eines dieser Schiffe in Essig übergeführt wird unter Verwendung von steriler, beliebig und selbsttätig temperierter Oxydationsluft, welche vor ihrem Eintritte mit Essiggutdämpfen gesättigt und bei ihrem Austritte aus den Schiffen in einem Kondensator mit gekühlter Maische in Berührung gebracht und dadurch so weit abgekühlt wird, daß die mitgeführten Dämpfe sich niederschlagen und mit der Maische auf die Schiffe zurückfließen. (Vgl. S. 11.)

Apparat zur Essigbildung mit mehreren übereinander angeordneten Abteilungen und mit Zuführung des Essiggutes in die oberste Abteilung aus einem Meßgefäß in bestimmten Mengen und Zeiträumen von L. Royer (D. R. P. Nr. 181 332) ist dadurch gekennzeichnet, daß die einzelnen Abteilungen direkt nur mittels Saugheber kommunizieren, mittels welcher jede Abteilung nach ihrer Befüllung periodisch in die nächst tiefere Abteilung selbsttätig entleert und die Luft aus den sich füllenden Abteilungen durch je ein Rohr verdrängt, in bekannter Weise mittels eines gemeinsamen Rohres einem Kondensator zugeführt und die austretende Flüssigkeit durch frische, keimfrei gemachte Luft, welche durch eine gemeinsame Leitung und je ein Rohr zutritt, ersetzt wird.

Verfahren der Essigbereitung des Vereins der Spiritusfabrikanten in Deutschland (D. R. P. Nr. 179 847) ist dadurch gekennzeichnet, daß dem Essiggute geringe Mengen von Eisen- oder Mangansalzen hinzugefügt werden, am zweckmäßigsten in der Form des schwefelsauren Salzes.

Die Oxydationswirkung der Essigbakterien wird nach F. Rothenbach und W. Hoffmann (Deutsch. Essigind. 1907, 125) durch Ferro- und Manganosalze günstig beeinflußt.

Die Weinessiggärung bespricht W. Henneberg (W. Brauer. 1907, 485). Er unterscheidet folgende: 1. die oft mehrere Centimeter dicke, sehr zähe, gallertartige Pilzhaut des B. xylinum (Lederhaut); — 2. die dünne, trockene, anfangs elastische, ziemlich fest zusammenhängende Haut des B. orleanense und des B. xylinoides (wenn normal) (Seidenpapierhaut); — 3. die dünne, weiche, ziemlich fest zusammenhängende, feuchte Haut des B. acetigenum (Gazehaut oder Schleierhaut); — 4. die dünne oder etwas dickliche, weiße, trockene oder feuchte, oft marmorierte Haut der Kultur-Bieressigbakterien. Im Gegensatz zu den drei ersten Hautbildungen, die beim Schütteln in einem Stück untersinken, zerteilt sich die Bieressigbakterienhaut in einzelne Fetzen (Bieressigbakterienhaut); — 5. die Haut ist ohne jeden Zusammenhang, so daß sich die Flüssigkeiten darunter leicht trüben, B. ascendens und B. vini acetati (Staubhaut).

Wein.

Verfahren zur Gewinnung unvergorener, eingedickter Traubenmoste und sonstiger Fruchtsäfte von L. Sarason (D. R. P. Nr. 187 376) ist dadurch gekennzeichnet, daß der unvergorene Most mit Ameisensäure versetzt und behufs Entfernung der Ameisensäure unter gleichzeitiger Haltbarmachung bis zur Sirupdicke eingedampft wird.

Vorrichtung zum Füllen von Flaschen und zum Umfüllen und Filtrieren von Wein und anderen Flüssigkeiten in einem sauer-

stoff- und keimfreien Gase von Schlamp vom Hofe (D. R. P. Nr. 183 382).

Wein- und Mostfiltration. G. Lopriore (Ann. Agricult. 215) berichtet über vergleichende Versuche. Zellstofffilter sind weniger gut zu reinigen. Die Filtration durch Asbest hat große Fortschritte gemacht, indem man den faserförmigen Asbest durch das Asbestpulver ersetzte, große Filtrierfläche mit kleinem Volumen vereinigte und den Apparat so vereinfachte, daß sein Betrieb leicht und bequem wurde, und wenn man mit der Zeit die große Empfindlichkeit der betreffenden Apparate gegen Unterbrechungen und Erschütterungen verringert, so haben diese Filter eine gute Zukunft, um so mehr, da das Filtrat keinen fremdartigen Geruch oder Geschmack annimmt und der Wasserverbrauch ein geringer wird. — Die Filtration durch Papier hat ebenfalls große Fortschritte gemacht und stellt das Beste dar, das man erfinden konnte, um das Filtrierpapier im großen für den industriellen Bedarf der Filtration zu benutzen. Und wenn der Preis dieses Filters mit der Zeit geringer und das Filtrierpapier derart hergestellt wird, daß es keiner großen Wassermenge zum Waschen bedarf und dem Filtrat keinen fremdartigen Geschmack verleiht, so werden diese Filter der Önologie und anderen Industrien große Dienste leisten. Auch die Filtration durch Leinwand hat wichtige und praktische Änderungen erfahren, indem die Säcke in die Flüssigkeit eingetaucht gehalten werden und das offene Aufsatzgefäß des trüben Weines durch eine Tonne ersetzt wird, welche den Wein der Luftberührung entzieht und durch den entstehenden Druck eine leichtere und raschere Filtration ermöglicht. Es bleibt noch die Frage der Mostfiltration ungelöst, von welcher die italienische Önologie große Vorteile erwartet, um von Hefen befreiten Most zu haben, den man weit zu verschicken und unter besseren Verhältnissen gären zu lassen vermöchte. (Vgl. W. Brauer. 1907, 347.)

Der Natrongehalt der Traubenweine beträgt nach A. Krug (Z. Unters. 1907, 544) nur 1 bis 45 mg im Liter.

Verfahren zum Umschütteln von Schaumwein in Flaschen von C. J. Wagner (D. R. P. Nr. 176 603) ist dadurch gekennzeichnet, daß die mit Schaumwein gefüllten Flaschen von Anfang an in sehr rasche Umdrehung (etwa 1500 Umdrehungen in der Minute) um ihre Längsachse versetzt und plötzlich zur Ruhe gebracht werden, wodurch ein gleichmäßiges Umschütteln des Flascheninhaltes und ferner infolge des Geschwindigkeitsunterschiedes von Flasche und Inhalt bei beginnender bez. nach beendeter Umdrehung der Flasche ein gründliches Loslösen der Hefeteilchen von der Flaschenwand bewirkt wird.

Das Aufbewahren der Weine in Metallgefäßen ist nach J. Trummer (Mitt. Klosterneuburg 1907) unvorteilhaft, da Bukett und Geschmack leiden.

Die Bestimmung von Glycerin im Wein beschreibt F. Zetsche (Chemzg. 1907, 924), Martinand (C. r. 144, 1376) den Nachweis von Invertase in Trauben und Wein.

Weinmost-Ernte Deutschlands:

Jahr	Wein, Ernte-fläche	Wein-most, Gesamt-ertrag	Wert des Mostes Millionen	Durchschnittlicher Hektarertrag		Durchschnitt-licher Wert des Hektoliter Weinmosts
	ha	hl	Mk.	hl	Mk.	Mk.
1902	119 922	2 475 699	80,2	20,6	669	32,4
1903	119 649	3 785 697	104,4	31,6	872	27,6
1904	119 873	4 244 408	142,9	35,4	1 192	33,7
1905	120 096	3 855 978	109,2	32,1	909	28,3
1906	120 207	1 635 727	70,2	13,6	584	42,9
1907 [1])	118 481	2 491 894	114,7	21,0	967	46,5

1) Geschätzt.

Das Zuckern der Traubenweine vor der Gärung in Frankreich von 1890 bis 1906.

Ernte-jahr	Größe der Ernte	Zuckermengen in Raffinierwert ausgedrückt, die zum Zuckern der Weine angewendet wurden	Die dem verwendeten Zucker entsprechenden Weinmengen		
			erste Kelterung	zweite Kelterung	Gesamt
	hl	hk	hl	hl	hl
1890	27 416 327	330 487	962 374	1 886 040	2 848 414
1895	26 687 575	253 958	1 113 355	1 370 331	2 483 686
1896	44 656 153	314 302	2 344 128	1 339 773	3 683 901
1897	32 350 722	215 523	1 481 109	926 328	2 407 432
1898	32 282 359	364 831	2 057 638	1 751 871	3 809 509
1899	47 907 680	390 773	2 458 945	1 873 988	4 332 933
1900	67 352 661	168 422	1 431 552	841 463	2 273 015
1901	57 963 514	45 618	225 728	264 803	490 531
1902	39 883 783	103 759	780 092	564 226	1 294 318
1903	35 402 836	185 969	2 849 163	854 650	3 703 813
1904	66 016 567	74 952	1 051 095	397 518	1 448 600
1905	56 666 104	92 114	1 825 914	277 367	2 103 281
1906	52 079 052	57 942	871 505	241 559	1 113 064

Die Herstellung von gezuckertem und künstlichem Wein in Frankreich ist also sehr bedeutend. Um die dadurch verminderte Ausfuhr von Wein wieder zu heben, ist durch das Gesetz vom 4. Juli 1907 die Verwendung von Zucker dadurch erschwert, daß der Zucker besteuert werden muß.

Französische Weine in Deutschland. J. Mayer (Z. öffentl. 1907, 229) untersuchte 93 Sorten französischer Weine, welche als naturrein in Deutschland eingeführt waren. Nur 3 Proben hatten 8 bis 8,4 Proz. Alkohol, die übrigen nur 4,5 bis 7,9 Proz. Alkohol.

Die Bestimmung des Alkoholgehaltes im Wein mit Rücksicht auf die Anforderungen des neuen Zolltarifs beschreibt E. Fischer (Chemzg. 1907, 2).

Die Weinerzeugung in den verschiedenen Weinbauländern im Jahre 1907 berechnet der Moniteur Vinicole nach Hektoliter wie folgt: Frankreich, Durchschnitt der letzten 10 Jahre 48790478, Korsika 252076, Algerien 8601228, Tunesien 300000, Italien 52600000, Spanien 21000000, Portugal 4500000, Azoren, Kanarische Inseln, Madeira 150000, Österreich 3500000, Ungarn 3100000, Deutschland 1900000, Rußland 2600000, Schweiz 900000, Luxemburg 105000, Türkei und Cypern 1500000, Griechenland 1225000, Bulgarien 2100000, Serbien 550000, Rumänien 2600000, Vereinigte Staaten 1600000, Mexiko 16000, Argentinien 1300000, Chile 2100000, Peru 95000, Brasilien 320000, Uruguay 90000, Bolivien 25000, Australien 270000, Kapkolonie 195000, Persien 18000.

Die Bereitung der Beerenobstweine empfiehlt L. Kuntze (D. Zucker. 1907, 442). Er empfiehlt die Gärung im Säureballon bei 15 bis 20°, z. B. auf dem Hausboden, auszuführen mit folgenden Mischungen:

Tischwein:
21 *l* Saft von roten Johannisbeeren,
1½ *l* Saft von schwarzen Johannisbeeren,
20 k Zucker,
36 *l* Wasser.

Dessertweine:
17 *l* Saft von roten Johannisbeeren,
2 *l* Saft von schwarzen Johannisbeeren,
22 k Zucker,
32 *l* Wasser.

Man fügt einige Liter Saft von schwarzen Johannisbeeren des Aromas und der schönen Farbe des Weines wegen hinzu. Stark reife Beeren, von den Stielen gestreift, werden in einem großen irdenen Topf zerquetscht und 5 bis 6 Tage im warmen Raume stehen gelassen. Die Masse wird alsdann in einer Holzpresse gepreßt und von dem ablaufenden Safte 21 *l* in einen Ballon gefüllt. Hierauf werden 20 k Zucker in 36 *l* heißem Wasser unter Umrühren gelöst und die Lösung direkt zum Safte gegossen. Dann wird der Ballon durch einen Kork mit Gärröhrchen zugestöpselt und letzterer mit Pech oder Siegellack luftdicht vergossen. Die Kugeln der Gärröhrchen werden halb mit Wasser gefüllt. Am zweiten Tage muß die Entwickelung der Kohlensäure in den Kugeln des Gärröhrchens zu sehen sein, ist dies nicht der Fall, so schließt der Kork nicht dicht, es muß in der Pechdecke ein Loch sein, welches sofort zu verschließen ist. Der Wein bleibt bis Mitte Juli des kommenden Jahres ruhig stehen und wird wenige Tage vor der Bereitung des neuen Weines auf Flaschen gezogen. Auf diese Weise zubereitet, ist noch nie Wein mißraten. Schon im November-Dezember kann man den Wein genießen, selbstverständlich wird er mit jedem Jahre besser.

Zwetschenwein, auf dieselbe Weise hergestellt wie Beerenweine, besaß nach Utz (Ph. Centrh. 1907, 972) eine rotbraune Farbe,

angenehmen Geruch und Geschmack. Der Alkoholgehalt betrug 11,7 Proz.

Invertase in Apfelmosten. Nach G. Warcollier (C. r. 144, 897) enthält Apfelmost keine Invertase. Der Rohrzucker der Apfelmoste wird durch die Invertase der Hefe invertiert. Dieses Enzym diffundiert aus der Hefe in den Wein und hält sich darin mehr oder weniger lang.

Bierbrauerei.

Gerste und Malz. Praktische Erfahrung auf dem Gebiete des Gerstenbaues bespricht P. Bauer (W. Brauer. 1907, 273); C. v. Eckenbrecher (das. S. 491) berichtet über Gerstenanbauversuche.

Gerstenkultur in Amerika bespricht R. Wahl (Am. Brewer. 1907 v. 1. Apr. u. 1. Nov. Sonderabdr.).

Die Beeinflussung der Beschaffenheit der Gerste im Sinne des Brauers, besonders die Bonitierung der Braugerste. Nach E. v. Proskowetz (W. Brauer. 1907, 397) ist, solange die Möglichkeit einer direkten Züchtung auf Stärkemehlleistung (Extrakt) nicht gegeben ist, der indirekte Versuch der Herabzüchtung des Proteingehalts durch Analyse einzelner Körper, also auf dem Umwege der chemischen Korrelation, zu machen. Eine Züchtung auf den Stickstoff- und Extrakt-„Charakter" liegt noch in weiter Ferne. — Dieselbe Frage bespricht ausführlich J. Vanha (das. S. 405). Darnach ist auf die Ertragsfähigkeit und besonders auf die Kornbildung von hervorragendem Einfluß hoher Extrakt und geringer Proteingehalt des Saatgutes. (Vgl. Z. Bierbr. 1907, 499.)

Die Bonitierung der Braugerste besprechen auch Stockmeier (Z. Bierbr. 1907, 429) und R. Wahl (das. S. 460).

Nach Prior (das. S. 1 u. 223) geben die subjektiv feststellbaren Eigenschaften der Gerste über den Handelswert der Gerste allgemeine Aufschlüsse; manche derselben liefern auch Anhaltspunkte für den Gebrauchswert; jedoch gestatten sie keine sicheren einwandfreien Schlüsse auf die Vermälzungsfähigkeit der Gerste, die Malz- und Bierausbeute sowie die Beschaffenheit des Malzes und Bieres. Darnach erscheint die subjektive Bonitierung ungenügend. Da dieselbe nicht erweiterungsfähig ist, ist sie durch Heranziehung wissenschaftlicher Methoden zu ergänzen, welche die Vermälzungsfähigkeit und den Gebrauchswert der Gerste einwandfrei festlegen, soweit dies nach dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft möglich ist. Als Grundlage der internationalen Gerstenbewertung dient das Wiener Bonitierungssystem. Zur Ausarbeitung eines Bonitierungssystems ist eine internationale Kommission zu bilden, welche unter Benutzung der vorliegenden Referate dem nächsten internationalen Kongreß ein ausgearbeitetes Bonitierungssystem zur Beschlußfassung zu unterbreiten hätte. (Vgl. W. Brauer. 1907, 384.)

Die Bonitierung der Gerste als Malzware. Nach H. Fischer (Z. Bierbr. 1907, 249) geben Gersten mit abnorm hohem Stickstoffgehalte oft tadelloses Malz und liefern ein sehr gutes und haltbares Bier; andererseits haben sich auch einige Fälle ergeben, wo Gersten mit sehr mäßigem und geringem Proteingehalt sich schlecht vermälzen ließen; diese Malze gaben einerseits ein gutes, manches Mal aber auch ein schlechtes Bier, wobei namentlich die Gärungen sehr zu wünschen übrig ließen und der beständige Hefewechsel sehr lästig war. Man kann aus dem Stickstoffgehalt der Gerste in gewissen Grenzen noch keinen sicheren Schluß auf die Brauchbarkeit der Gerste für die Mälzerei und Bierbereitung ziehen, es scheint daher auch nicht geraten, diese Eigenschaft als bestimmend für die Bonitierung der Gerste heranzuziehen.

Die Bestimmung der Feuchtigkeit im Getreide beschreiben Brown und Duvel (Z. Spirit. 1907, 435). — H. T. Brown (Z. Brauw. 1907, 241) untersuchte die physikalische Beschaffenheit der Gerste vom anatomisch-physiologischen Standpunkt. Darnach zeigt in einer genau nach dem Feinheitsgrad des Spelzes sortierten Gerstenprobe die rauhere Sorte einen niedrigeren Mehligkeitsgrad, aber einen höheren Stickstoffgehalt, das durchschnittliche Gewicht und Volumen der Körner pflegt mit dem Grade der Rauhspelzigkeit zu wachsen.

Die Braugerste in naturwissenschaftlicher Beleuchtung und Erfahrungen auf dem Gebiete des Gerstenbaues bespricht ausführlich P. Bauer (W. Brauer. 1907, 249).

Keimversuche mit alter und frischer Gerste von J. Dehnicke (W. Brauer. 1907, 9). — Keimfähigkeit von Getreide bespricht J. F. Hoffmann (W. Brauer. 1907, 255).

Das Vorhandensein einer nur teilweise durchlässigen Membran in Gramineensamen untersuchte A. J. Brown (Z. Brauw. 1907, 385). Das Gerstenkorn besitzt in seiner Umhüllung eine nur teilweise durchlässige oder scheidende Membran, die zwar dem Wasser und Jod ein ungehindertes Eindringen in das Innere des Kornes ermöglicht, die aber das Eintreten von Schwefel- und Salzsäure sowie von Metallsalzen in wässeriger Lösung verhindert.

Bonitierung der Braugerste besprechen C. Bleisch (W. Brauer. 1907, 371) und A. Cluss (das. S. 372.) — Nach Hubert (das. S. 373) sind Erntebetrag und Stickstoffgehalt der Gerste wie anderer Getreide im wesentlichen Zusammenhange mit der zwischen Blüte und Reife herrschenden Witterung. — Nach O. Neumann (das. S. 421) ist das eiweißarme Korn als das bessere, edlere mit Rücksicht auf Betriebssicherheit und auf Malz- und Extraktausbeuten zu bezeichnen.

Materialien für die internationale Gerstenbonitierungskommission (W. Brauer. 1907, 569). Darnach stehen der Spelzenanteil und die Spelzenbeschaffenheit in keiner nachweisbaren Beziehung zur Menge des Eiweißgehaltes. Die Spelzenbeschaffenheit ist eine konstante Sorteneigenschaft. Ein hoher Spelzenanteil ist typisch für alle Gersten, deren 1000-Korngewicht unter 36 g in der Trocken-

substanz liegt; bei einem 1000-Korngewicht in der Trockensubstanz über 36 g ist der Spelzenanteil der Sommergersten keinen großen Schwankungen unterworfen. Die frühreifen Gerstentypen besitzen einen etwas geringeren Spelzenanteil, etwa 8 Proz., als die spätreifen, etwa 9 Proz.; den größten Spelzenanteil haben die Wintergersten. Die Erniedrigung oder Erhöhung des Spelzenanteiles wird ferner hervorgerufen durch frühe oder späte Aussaat, durch eine kurze oder lange Vegetationszeit; dennoch sind auch in diesen Fällen die Spannungen der verschiedenen Entwickelungszeiten nicht groß. Dünne Spelzen, die vorwiegend in Jahren abnormer Frühreife vorkommen, fördern die Druschbeschädigungen. Die Düngung, Bodenkultur und Drillweite beeinflussen die Entwickelung der Spelzen nach keiner Richtung. — Ein Eiweißgehalt von 8 Proz. ist typisch für eine normal ernährte Gerste; Abweichungen nach oben oder unten sind Abnormitäten, die auf Stoffwechselstörungen in der Pflanze zurückzuführen sind. — Der Fettgehalt beträgt bei sortenreinen Gersten unter normalen Verhältnissen etwa 2 Proz. der Trockensubstanz. Die Abweichungen von dieser Norm sind physiologische Erscheinungen, die auf der einen Seite mit dem Reichtum an Kohlehydraten, auf der anderen Seite mit der Höhe des Aschengehaltes oder den Bestandteilen derselben im Zusammenhang stehen; Salze wirken alterierend auf die Fettbildung, d. h. sie verseifen dieselben. — Bei Mangel an Salzen, vor allem bei Mangel an Alkalien und Kalk wird der Fettbildung Vorschub geleistet. Der Aschegehalt beträgt unter normalen Verhältnissen bei sortenreinen Gersten 3 Proz. der Trockensubstanz; diese Zahl fällt niedriger aus bei Mangel an Nährstoffen, weil die Rückwanderung der Salze in solchen Fällen relativ größer ist wie bei der vollen Ernährung. Ein abnorm hoher Aschegehalt ist die Folge von Überernährung mit Salzen oder eine Folge zu früher Reife.

Garantien im Gerstenhandel. Nach M. Reif (W. Brauer. 1907, 423) fordern die landwirtschaftlichen (österr.) Börsen, daß Braugerste von der bedungenen Produktionsgegend geliefert werden muß und daß Braugerste, welche mit solcher aus einer anderen Produktionsgegend oder eines anderen Jahrganges als dem des Erntejahres vermengt ist, nicht geliefert werden darf. Ferner, daß bei Braugerste und selbst bei Verkäufen nach Muster, der Käufer auf den Umstand, daß die Gerste geschwefelt, künstlich getrocknet oder mit dem Produkte eines anderen Jahrganges vermengt ist, ausdrücklich aufmerksam gemacht werden muß. Im besonderen bestimmen diese Usanzen dann noch, daß bei Verkäufen ohne Muster nicht lieferbar ist: 1. Braugerste, die geschwefelt, künstlich getrocknet oder angefressen ist, ferner auch nicht Wintergerste oder andere als zweizeilige. — 2. Gerste, die mehr als ein Gewichtsprozent an gehackten, gebrochenen oder geschälten Körnern besitzt. — 3. Solche, die mehr als 1 Proz. an ausgewachsenen Körnern und 4. endlich Gerste, die mehr als ein Gewichtsprozent Beimengungen besitzt. — Für jede Gerste, ob nach Muster oder ohne Muster verkauft, ist weiter bestimmt, daß, wenn nichts Gegenteiliges vereinbart wurde, vom 1. August jedes

Jahres angefangen nur das Produkt der neuen Ernte geliefert werden darf. Die Usanzen der landwirtschaftlichen Börsen enthalten dann noch Bestimmungen über die Vergütungen bei einem geringeren als dem vereinbarten Hektoliter Gewichte, welche nach den Bestimmungen der Wiener Börse bei einem Abgange von mehr als:

50	bis	75 Dekagramm	1	Proz.
75	„	100 „	1½	„
100	„	125 „	2	„
125	„	150 „	2½	„

betragen. — Bei einem Gewichtsabgange von mehr als 150 Dekagramm ist der Käufer zur Zurückweisung der Ware berechtigt. Ist jedoch die Gerste auf Grund der erwähnten Usanzen oder einer besonderen Vereinbarung unter allen Umständen gegen Minderwertsvergütung zu übernehmen, so ist der Käufer verflichtet, die Gerste auch noch dann zu übernehmen, wenn das Mindergewicht 2 k pro Hektoliter beträgt; er ist jedoch dann berechtigt, bei einem 150 Dekagramm übersteigenden Gewichtsabgange von je 25 Dekagramm eine weitere Vergütung von ½ Proc. vom Fakturenbetrage zu fordern. — Gerste mit einem Mindergewichte von über 2 k pro Hektoliter berechtigt den Käufer unter allen Umständen, dieselbe zurückzuweisen.

Körnergewichtsbestimmung bei der Handelsbonitierung der Braugerste. Nach C. Bergsten ist der Brauwert einer Gerste, normaler Geruch, Wassergehalt und normale Keimfähigkeit vorausgesetzt, an ein möglichst großes Korn mit hohem Korngewicht und niedrigem Stickstoffgehalt geknüpft.

Gerstenbonitierer zur Veranschaulichung der Vollkörnigkeit und Gleichmäßigkeit der Gerste beschreibt F. Eckhardt (Z. Brauw. 1907, 412).

Kornzählverfahren. P. Bauer (W. Brauer. 1907, 165) beschreibt eine Vorrichtung dafür.

Die Bestimmung der Luft in der Gerste beschreibt H. C. Brown (Z. Spirit. 1907, 401).

Zur Bestimmung des Stärkegehaltes der Gerste durch Polarisation werden nach C. J. Lintner (Z. Brauw. 1907, 109) 5 g feinst gemahlener Gerste mit 20 cc Wasser in einer Reibschale gut verrieben bis keine Knöllchen mehr vorhanden sind. Hierauf werden 40 cc konzentrierter Salzsäure spez. Gew. 1,19 zugegeben und innig gemischt. Man läßt nun 30 Minuten stehen, wobei der zuerst hellgelbe dickflüssige Brei bald dunkler und dünnflüssig wird. Dann wird die Flüssigkeit mit Salzsäure vom spez. Gew. 1,125 in ein 200 cc Kölbchen gespült, wobei man sich eines Gummiwischers bedient. Man setzt nun 10 cc einer 4proz. Phosphorwolframsäurelösung zu und füllt mit der verdünnten Salzsäure bis zur Marke auf. Nach gehörigem Umschütteln filtriert man durch ein Faltenfilter, dessen Spitze man zum Schutze gegen etwaiges Durchreißen mit einem kleinen glatten Filter umgeben hat. Das vollkommen blanke Filtrat wird in einem 200 mm Rohr im

Laurentschen Halbschattenapparat mit Natriumlicht polarisiert. Man bedient sich zu diesem Zweck mit Vorteil eines Patentbeobachtungsrohres mit Hartgummifassung von Schmidt & Hänsch. Dieses ist an dem einen Ende erweitert, wodurch Luftblasen aus dem Gesichtsfelde entfernt werden. Man hat daher nicht nötig, das Rohr bis zum Überlaufen zu füllen und mit dem Deckgläschen abzustreifen. Gegen die lästigen Dämpfe der rauchenden Salzsäure schützt man sich durch die Anwendung eines automatischen Pipettierapparates, indem man die Säure mit möglichst geringem Abstand zu der mit Wasser angeführten Substanz fließen läßt. — Statt 5 g Gerstenmehl auf 200 cc kann man unter Beobachtung der entsprechenden Verhältnisse auch 2,5 g auf 100 cc bringen. Die Berechnung des Gehaltes an Stärke (c) in 100 cc der Lösung erfolgt nach der Formel

$$c = \frac{100\,\alpha}{l.(\alpha)D}$$

worin α = der abgelesene Drehungswinkel, l = die Rohrlänge in Dezimetern, (α) D = 200.3° das spezifische Drehungsvermögen der Gerstenstärke bedeuten. Durch Multiplikation von c mit 40 erhält man den Stärkegehalt der Gerste in Prozenten der lufttrockenen Substanz oder indem man die abgelesene Drehung α (Minuten in Zehntelgraden ausgedrückt) mit dem Faktor 9,985 multipliziert.

Beziehungen zwischen dem durch Polarisation erhaltenen Stärkewert und dem Eiweiß- und Extraktgehalt der Gerste. Nach O. Wenglein (Z. Brauw. 1907, 157) nimmt im allgemeinen mit steigendem Proteingehalt der Stärkegehalt und die Extraktausbeute ab. — Leberle (das. S. 302) bestätigt durch Versuche diese Beziehung und empfiehlt die Stärkebestimmung.

Die Extraktbestimmung in der Gerste beschreibt R. Krapf (Z. Brauw. 1907, 379). Versuche ergaben: siehe Tabelle S. 321.

Kolorimetrische Bestimmung des Eiweißgehaltes der Gerste mit Millons Reagens beschreibt C. J. Lintner (Z. Brauw. 1907, 293).

Die wasserlöslichen Polysaccharide in Gerste und Malz werden besprochen (Trans. Guinness Res. Labor. 1906); W. Windisch (W. Brauer. 1907, 37) berichtet über diese Versuche, welche noch nicht abgeschlossen sind.

Verfahren zur Behandlung der zur Malzbereitung bestimmten Getreidekörner vor der eigentlichen Weiche von C. J. Somlo (D. R. P. Nr. 188694) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Getreidekörner, z. B. Gerste, mit wenigstens 33° warmem oder heißem Wasser oder Wasserdampf kurze Zeit (bei 33° etwa 4 Stunden, bei 50° etwa 25 Minuten, bei 70° etwa 1 Minute u. s. w.) behandelt und hierauf in kaltem Wasser bis zur Quellreife belassen werden. (Vgl. Z. Spirit. 1907, 477.)

Anbaugebiet und Jahr	Wasser	Eiweiß in Trocks.	Extrakt in Trocks.	Hektoliter gewicht	1000 Körnergewicht	1000 Körnergew. in der Trocks.
Schlesien 1904 . . .	8,98	8,21	80,02	75,80	42,20	38,41
Franken 1904 . . .	12,20	9,43	80,75	—	54,90	48,20
Sachsen 1904	11,25	9,64	78,20	—	51,10	45,35
Ostpreußen 1906 . .	13,24	10,52	79,25	68,35	37,20	32,27
Westpreußen 1906 . .	12,44	10,71	77,25	70,1	35,00	30,65
Ostpreußen 1906 . .	14,85	10,87	77,75	68,20	39,32	33,48
Westpreußen 1906 . .	13,75	10,91	76,05	68,80	38,25	32,99
" . .	11,70	11,19	76,92	70,00	35,45	31,29
" . .	14,12	11,21	79,09	71,00	39,79	34,17
" . .	12,68	11,39	75,82	68,00	40,19	35,09
" . .	13,22	11,45	75,92	70,20	40,12	34,72
" . .	11,70	11,76	75,47	68,10	36,17	31,94
Hessen 1904	11,28	11,90	76,69	69,90	52,90	46,83
Westpreußen 1906 . .	12,42	11,99	74,17	67,20	42,00	36,78
" . .	13,33	12,40	74,49	69,50	39,60	34,32
Oderbruch 1904 . . .	11,88	14,52	72,95	70,20	51,00	44,94
Ostpreußen 1906 . .	13,00	14,59	74,00	68,40	37,47	32,60
Schlesien 1904 . . .	10,81	16,00	70,87	—	48,80	43,48

Luftwasserweiche von F. Dieckmann (D. R. P. Nr. 181167 und 181168) mit Vorrichtung zum Ansaugen von Luft durch einen Wasserstrahl.

Keim- und Darrtrommel mit Mitnehmern an der Außentrommel und an der Innentrommel von Holst & Fleischer (D. R. P. Nr. 180778) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Innentrommel mit einer Bewegungsvorrichtung in Verbindung steht, mittels welcher sie in entgegengesetzter Richtung zu der Außentrommel in Umdrehung versetzt werden kann, zu dem Zwecke, eine gründliche Mischung der Beschickung selbst bei stark gefüllter Trommel zu sichern.

Entladevorrichtung für Kastenmälzereien, bei der das Grünmalz seitlich angeordneten Förderschnecken zugeführt wird, von Beck & Rosenbaum Nachf. (D. R. P. Nr. 177701), ist dadurch gekennzeichnet, daß eine in der Längsrichtung des Kastens fahrbare Förderschnecke das Malz nach der in bekannter Weise vertieft angeordneten Schnecke schafft, welche durch drehbare Felder überdeckt wird und den Weitertransport in eine vor den Kästen liegende Förderschnecke bewirkt.

Vorrichtung zum Wenden von Grünmalz von G. Eisner (D. R. P. Nr. 188183) und Topf & Stahl (D. R. P. Nr. 188897).

Trocken- und Darrtrommel für Malz u. dgl. von J. Hornof (D. R. P. Nr. 182905) ist dadurch gekennzeichnet, daß die an beiden Cylindern der Trommel angeordneten schief gegeneinander gestellten Schaufeln an je einer Seite mit prismatischen Ansätzen versehen sind.

Trommel zum Mälzen von Getreide u. dgl. mit Änderung der Drehrichtung von V. Lapp (D. R. P. Nr. 185083) ist dadurch gekennzeichnet, daß diese Änderung abwechselnd selbsttätig erfolgt.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 185084) werden durch die abwechselnd und selbsttätig ihre Drehrichtung ändernde Trommel auch die Verschlußvorrichtungen für die an jedem Ende der Trommel zum Abführen der Luft angeordneten Luftleitungen so gesteuert, daß bei der Drehung der Trommel in der einen Richtung die Luftabteilung an dem einen Ende der Trommel geschlossen und die Luftabteilung am anderen Ende der Trommel geöffnet wird, dagegen bei entgegengesetzter Drehung der Trommel die Verschlußvorrichtungen umgekehrt eingestellt, so daß die Lüftung abwechselnd und selbsttätig in zwei zueinander entgegengesetzten Richtungen erfolgt.

Fahrbare Vorrichtung zum Wenden von Malz mittels eines schräg gelagerten endlosen Fördertuches von A. Duflos (D. R. P. Nr. 185422).

Malzdarre von G. F. Hermann (D. R. P. Nr. 187999) ist gekennzeichnet durch ein auf einer beliebigen Heizanlage anzuordnendes, die Horden enthaltendes Gehäuse, dessen Außenwandungen durch eingesetzte Scheidewände mit den Umfassungsmauern des Darrschachtes Vertikalkanäle bilden, so daß sämtliche oder einzelne Horden bez. Darrkammern wie auch die vertikal verlaufenden Kanäle etwa in der Höhe jeder Horde durch Klappen abgesperrt werden können, derart, daß man je nach der Stellung der Klappen die Trockenluft entweder allen Horden gleichzeitig oder beliebig vielen Horden direkt von oben oder unten oder in Form von Schlangenwindungen zuführen kann, während vermöge dieser Einrichtung die von den Horden abziehende, mit Feuchtigkeit beladene Luft stets mit frischer Trockenluft in Berührung gebracht werden kann, die in den Vertikalkanälen hochsteigt.

Heizanlage für Darren mit Beheizung der oberen Heizkörper durch direkten Dampf und der darunter liegenden Heizkörper durch Abdampf von F. Dehmel (D. R. P. Nr. 179737) ist dadurch gekennzeichnet, daß das zum Abschließen des Hochdruckdampfes vor dem Eintritt des Abdampfes erforderliche Ventil das in den oberen Heizkörpern entstandene Kondensationswasser in die Zuleitung des Abdampfes führt, zum Zwecke, die Wärme des aus dem direkten Dampf gebildeten Kondensationswassers ausnutzen und bei Öffnung des Ventils die ganze Anlage mit hochgespanntem Dampf beheizen zu können.

Malzentkeimungs- und Putzmaschine, bei welcher zwei übereinander liegende, je eine zugleich die Förderung des Gutes bewirkende Schlägerwelle einschließende, mit Sieben zum Austritt der abgeschlagenen Keime versehene Hohlcylinder nacheinander das Gut zur Bearbeitung aufnehmen, von J. Herrmann (D. R. P. Nr. 181988).

Die Schwagersche Keimtrommel ist nach Bergdolt (Z. Brauw. 1907, 313) empfehlenswert.

Die Gerstentrocknung auf der Darre empfiehlt J. F. Hoffmann (W. Brauer. 1907, 692).

Die Keimfähigkeit des Malzes prüft D. P. Hoyer (W. Brauer. 1907, 517) nach Einweichen in einer $^1/_2$proz. Sodalösung. Nur die Malze des Pilsener und Wiener Typus (etwa bis zur Farbe 0,4) enthalten eine beträchtliche Anzahl keimfähiger Körner. Bei den Münchener Malzen ist eine große Keimfähigkeit, etwa über 3 bis 4 Proz., ein Fehler, der den Rückschluß zuläßt, daß entweder die Darre sehr unzuverlässig und ungleichmäßig wirkt oder aber das Malz absichtlich mit hellerem Malz vermischt ist zur Korrigierung von zu dunkler Farbe, zu langer Verzuckerungszeit oder schlechtem Abläutern. Bei Pilsener und Wiener Malzen ist eine größere Keimfähigkeit als die normale noch kein Fehler, da es kein Beweis zu sein braucht, daß zu niedrig abgedarrt wurde.

Wanderung des Stickstoffes aus dem Mehlkörper in den Keimling während des Mälzungsprozesses. Nach H. T. Brown (Z. Brauw. 1907, 275) gehen von den Stickstoffverbindungen des Endosperms in 10 Tagen etwa 25 Proz. in den Keimling über.

Eine Bakterienkrankheit des Grünmalzes beschreibt H. Schnegg (Z. Brauw. 1907, 576). Darnach tritt in feuchten Jahrgängen eine Erkrankung des Grünmalzes auf, die sich darin äußert, daß die Wurzelkeime frühzeitig absterben, während gleichzeitig ausgedehnte Husarenbildung eintritt. Als Ursache der Erkrankung wurden Bakterien erkannt, die ihren Sitz bereits im Keimling der Gerste haben und sich von hier aus über die vorspitzenden Keimwurzeln verbreiten, in deren Rindenzellen sie eindringen und diese zum Absterben bringen. In ihren Lebensverhältnissen und ihren physiologischen Wirkungen sind diese Bakterien dadurch beachtenswert, daß sie in zuckerhaltigen Nährflüssigkeiten Gärung und Säuerung hervorzurufen vermögen. Im Gerstenkorne wirken sie durch Enzymausscheidung lösend auf die Zellwände des Endosperms. — Durch Desinfektionsmittelzusatz zum Weichwasser lassen sich die Bakterien zwar unschädlich machen, aber nicht, ohne daß auch die Keimfähigkeit der Gerste darunter leidet. Dagegen kann ihre Gefährlichkeit gemindert werden durch Zusatzmittel, die eine Erhöhung der Keimfähigkeit zu bewirken imstande sind. Als solche haben sich Kalk (Chlorkalk) und Soda besonders bewährt. — Die physiologische Wirkung der Bakterien, die sich in einer Auflösung des Kornes kundgibt, legt die Vermutung nahe, daß die Krankheit möglicherweise gar nicht als eine solche anzusehen ist, daß vielmehr die Wirkung der Bakterien als eine Förderung der Auflösung zu betrachten sei. Das aus dem kranken Grünmalz erzeugte Darrmalz zeigt durchweg die Eigenschaften eines guten Malzes.

Das Darren von Malz im luftverdünnten Raume empfiehlt J. Hornof (Z. Bierbr. 1907, 214).

Das Darren des Malzes bespricht O. Winde (W. Brauer. 1907, 133). Bei Malz für helle Biere ist erforderlich: 1. rasche und gründliche Wasserentziehung bei niedriger Temperatur, 2. langsames

Steigern der Temperatur bei stetig weiter abnehmendem Wassergehalt und 3. vollkommenes Ausdarren des Malzes bei möglichst hoher Temperatur. — Das erste Stadium entfällt bei Doppeldarren, ganz gleich, ob man das Malz 24, 18, 15 oder bloß 12 Stunden auf der Horde beläßt, stets in die erste Hälfte der Darrzeit auf der Oberhorde und prägt sich dadurch aus, daß in dem, mit 42 bis 50 Proz. Wasser in möglichst dünner Schicht aufgetragenen Grünmalz die Temperatur 35 bis 37° (28 bis 30° R.) nicht überschreiten darf, so lange der Wassergehalt noch mehr als 28 bis 30 Proz. beträgt. Das zweite Stadium fällt auf die zweite Hälfte der Darrzeit auf der Oberhorde und gipfelt darin, daß die Temperatur im Malze nicht höher als 47 bis 50° (38 bis 40° R.) sein darf, so lange der Wassergehalt 8 bis 10 Proz. noch übersteigt. Es muß also darauf gehalten werden, daß mindestens in der letzten Stunde auf der Oberhorde der Wassergehalt bis auf 8 Proz. gefallen und die Temperatur im Malz vorher nicht über 47° gestiegen ist. Das dritte Stadium wickelt sich in der letzten Hälfte der Darrzeit auf der unteren Horde ab und gipfelt darin, daß während der letzten drei Stunden eine Temperatur von 85 bis 88° im Malze gehalten wird. — Bei Dreihordendarren oder bei Zweihordendarren, die mit einer Vordarre verbunden sind, muß das erste Stadium in 8 bis 12 Stunden auf der Vordarre bez. Schwelkhorde und das zweite in 8 bis 12 Stunden auf der Mittelhorde erfüllt werden, die untere Horde dient dann bei jedem Darrsystem mit der gleichen Zeitdauer lediglich zum vollkommenen Ab- bez. Ausdarren des Malzes. Sofern das Grünmalz in den ersten beiden Stadien richtig behandelt wird, kann ein helles Malz ohne weiteres 2 bis 3 Stunden Temperaturen von 85 bis 88° im Malze der unteren Horde gemessen, ausgesetzt werden, ohne eine höhere Farbentiefe als 0,16 bis 0,18 der Laboratoriumswürze zu erhalten.

Den Malzgerbstoff und dessen Nachweis bespricht A. Reichard (Z. Brauw. 1907, 509).

Trockenschränke zur Wasserbestimmung in Gerste und Malz vergleicht O. Neumann (W. Brauer. 1907, 153).

Sinkprobe zur Beurteilung von Malz empfiehlt P. Bauer (W. Brauer. 1907, 177). Hohes Hektolitergewicht, geringer Prozentsatz Mehl bei der Schrotsortierung (Seckmühle, Einstellung 25, Siebe nach Vogel) niedrige Extraktausbeuten und höheren Gehalt an löslichem Eiweiß.

Die Bonitierung des Malzes bespricht C. Bühler (Z. Bierbr. 1907, 267). — Prior (das. S. 274) empfiehlt als Garantieleistung: Reinheit, keimfrei, schimmelfrei, frei von Insekten. Normale Lösung, nicht mangelhaft und nicht überlöst. Wassergehalt. Allgemeine Garantie: Maximum 6 Proz., mit der Maßgabe, daß ein Mehr von 0,5 Proz. unberücksichtigt zu bleiben hat. — Bei Lieferungen auf Zeit gelten für den zulässigen Maximalwassergehalt folgende Normen: Herbst bis Mai 5 Proz.; Mai bis August 5,5 Proz.; August bis Herbst 6 Proz. — Extraktausbeute in der Trockensubstanz: bei Pilsener Malz 77,5 Proz.; bei Wiener Malz 77 Proz.; bei bayerischem Malz 76,5 Proz.,

mit der Maßgabe, daß ein Minus von 0,5 Proz. Extrakt unberücksichtigt bleibt. — Diese Zahlen gelten für die Feinmehlanalyse, während für die Grobschrotanalyse (Seckmühle Walzenstellung 25) ein Prozent weniger zu garantieren ist. Farbe. Differenzen bis 0,05 $^{1}/_{10}$-Normaljodlösung sind zulässig. Typus. Derselbe wird erwiesen durch den Mürbigkeitsgrad, ferner durch Farbe, Geruch und Geschmack des Malzes und der Maische, beziehungsweise Würze, das Verhalten beim Maischen und der Rohmaltose (Zucker-)Gehalt im Extrakt. Bei Lieferung von mehreren als einer Waggonladung Malz werden die Wassergehalte und Extraktausbeuten, welche sich bei der Untersuchung der Durchschnittsproben der einzelnen Waggons ergaben, gegenseitig in der Art verrechnet, daß das Plus an gelieferter Malztrockensubstanz, bez. Minus des Wassergehaltes, ebenso das Plus der Extraktausbeute der einen Lieferung gegen das etwaige Minus anderer Lieferungen in Anrechnung gebracht werden. — Beim Verkauf, bez. Kauf von Malz sind allgemeine Qualitätsbezeichnungen wie Prima, Sekunda zu vermeiden, da sich die Versuchsstationen auf Grund der Analysenergebnisse auf derartige Klassifikationen nicht einlassen können, weil sich bestimmte Grenzwerte für einzelne Qualitätsbezeichnungen nicht feststellen lassen und weil nur in relativ seltenen Fällen das Malz von solcher Beschaffenheit ist, daß es in allen seinen Eigenschaften vollkommen tadellos erscheint und demgemäß die Bezeichnung „Primamalz“ verdiente, und weil es nicht gut möglich ist, die die Qualität bedingenden Eigenschaften bei deren Verschiedenheit gegeneinander in der Art abzuwägen, daß eine weniger günstige Feststellung gegen eine andere günstigere kompensiert werden könnte. Bei Untersuchungen der gleichen Malzprobe an verschiedenen Stationen, deren Ergebnisse naturgemäß nur innerhalb gewisser Grenzen übereinstimmen, werden folgende Differenzen noch als zulässig erachtet: Wassergehalt 0,4 Proz.; Extraktausbeute in der Trockensubstanz 0,8 Proz.; Zuckergehalt im Extrakt 1 Proz.; Farbentiefe 0,05 $n/_{10}$ Jodlösung; Verzuckerungszeit 5 Minuten; Säure 0,4 Proz. — Im Falle der Übereinstimmung innerhalb dieser Grenzen werden die Mittelwerte der Preisberechnung zu Grunde gelegt.

Für die Bonitierung des Malzes empfiehlt Lintner (W. Brauer. 1907, 452):

	Pilsener	Wiener	Bayerisches
I. Farbentiefe	0,2 bis 0,35	0,4 bis 0,55	0,6 bis 1,4
II. Wassergehalt beim Eingang der Lieferung nicht über	6	6	5
III. Extraktausbeute in Prozenten bezüglich auf Trockensubstanz (Feinmehl) nicht unter	77,0	76,5	76,0
IV. Verzuckerungszeit in Minuten nicht über . . .	20	25	35
V. Maltose: Nichtmaltose .	1 : 0,4 bis 0,5	1 : 0,5 bis 0,6	1 : 0,6 bis 0,7

VI. Beschaffenheit des Mehlkörpers:

ganz glasige Körner nicht mehr als . . . 2 Proz.
halb " " " " " . . . 4 "

Beim Pilsener und Wiener Malz weiß, beim bayerischen die Mehrzahl der Körner schwach gelblich. Verbrannte Körner dürfen nicht vorhanden sein.

VII. Das Hektolitergewicht soll zwischen 50 und 56 k betragen,

bei Pilsener im allgemeinen . . . . . bis 56,0 k
" bayerischen im allgemeinen . . . . " 54,5 "

VIII. Das 1000-Körnergewicht bezogen auf Trs. = 29 bis 36 g.

IX. Reinheit. Es dürfen nicht mehr als:

$^1/_2$ Proz. schimmelige Körner,
$^1/_2$ " Bruchkörner und
$^1/_2$ " Unkraut und sonstige Beimengungen vorhanden sein.

X. Geruch der Maische dem Charakter des Malzes angemessen. Ein dumpfer oder sonstwie fremdartiger Geruch wird beanstandet.

XI. Der Ablauf der Würze soll rasch und klar erfolgen. Bei frisch gedarrtem Malz ist ein „Opalisieren" nicht zubeanstanden.

Bonitierung des Malzes. Mohr (Z. Brauw. 1907, 338) schlägt vor: 1. Als Grundlage für alle saccharometrischen Bestimmungen im Brauereigewerbe gilt die Rohrzuckertabelle der Kaiserlich Deutschen Normaleichungskommission. 2. Die spezifischen Gewichte der Würzen oder des Bieres sind bei 15° zu ermitteln, als Einheit des spezifischen Gewichtes gilt dasjenige des destillierten Wassers bei 15°. Die Angaben des Extraktgehaltes sind in Gramm für 100 g Flüssigkeit, also in Gewichtsprozenten, zu machen. — E. Jalowetz in Wien: 1. Als Grundlage für die saccharometrische „Untersuchung von Betriebs- und Laboratoriumswürzen" bei der Untersuchung des Malzes von Bier u. s. w. ist die auf die Temperatur von $\left(\frac{17,5}{17,5}\right)^{\circ}$ umgerechnete Tabelle der Kaiserlich Deutschen Normaleichungskommission in Berlin, bez. die Extrakttabelle der k. k. Normaleichungskommission in Wien zu verwenden. 2. Für die Extraktbestimmung von Würzen u. s. w. mittels des Saccharometers sind die nach den Angaben der k. k. Normaleichungskommission in Wien konstruierten und von dieser Kommission überprüften Normalsaccharometer zu empfehlen. Einem jeden überprüften Normalsaccharometer ist eine Anweisung zum Gebrauch desselben, sowie Hilfstafeln zur Reduktion der an dem Normalsaccharometer gemachten Ablesung beizugeben.

Garantien im Malzhandel. Nach J. Sautner (Z. Bierbr. 1907, 403) darf helles Malz nicht über 6 Proz. Wasser haben (Analysenfehler $^1/_4$ Proz.). Die Norm ist 5 Proz. Das Mehr wird vom Preise abgezogen, das Weniger im Verhältnis des vereinbarten Preises verrechnet. Etwaiges Mehrgewicht wird bei Überschreitung der Norm nicht vergütet. Das Malz darf in normalen Jahren nicht unter 75 Proz. Extrakt in der Trockensubstanz haben (Analysenfehler $^1/_2$ Proz., Grobschrot, Seckmühle = Stellung 25); Norm = 77 Proz. Eine Verrechnung des Plus oder Minus findet wie beim Wasser statt. Die Verzuckerungszeit darf nicht über 20 Minuten betragen. Der Farbton der 10proz. Würze darf

nicht über 2,0 cc $^1/_{100}$-Normal-Jodlösung hinausgehen. (Analysenfehler = 2,0.) Die Abdarrtemperatur soll mindestens 81° (im Malz gemessen) sein und wenigstens 3 Stunden eingehalten werden. — Die Darrdauer soll 48 Stunden betragen. — Das Malz darf keine Käfer enthalten. — Das Malz darf nicht geschwefelt sein.

Vereinbarungen der Brauerei-Versuchsstationen Berlin, Hohenheim, München, Nürnberg, Weihenstephan, Wien und Zürich, betreffend die Ausführung der Handelsmalzuntersuchung (Z. Brauw. 1907, 501):

A. Probenahme.

Die zur Untersuchung dienende Malzprobe soll einer wirklichen Durchschnittsprobe entsprechen. Unter Berücksichtigung, daß aufgeschüttetes Malz in den verschiedenen Teilen des Haufens ungleiche Zusammensetzung hat, ist die ganze Malzpartie vorher gründlich um- und überzuschaufeln. Alsdann werden von verschiedenen Stellen möglichst viele gleichgroße Proben entnommen, gut gemischt und aus dieser Mischung die Untersuchungsprobe gezogen.

Für die Probenahme aus Silos und Säcken ist es besonders wichtig, aus verschiedenen Tiefen Teilproben zur Probemischung zu erhalten, wozu der Probestecher von Barth-Eckhardt mit verschließbaren Kammern anzuwenden ist. Von in Säcken lagerndem Malz sind die Stichproben aus 10 Proz. der Säcke zu entnehmen [1]).

B. Größe und Verpackung der Probe.

Die Menge des zur Analyse einzusendenden Malzes muß mindestens 500 g betragen. Die Verpackung muß eine Veränderung des Malzes, hinsichtlich des Wassergehaltes insbesondere, ausschließen. Glasflaschen (Bierflaschen) mit Korkstöpsel oder Patentverschluß, Pulvergläser mit eingeriebenem Stöpsel, Konservengläser oder auch gut schließende Muster-Blechdosen sind dazu geeignet. Steinkrüge, Kartons, Säcke oder Holzschachteln sind ausgeschlossen.

Die Restprobe ist zwei Monate aufzubewahren und vor Wasseranziehung in geeigneter Weise zu schützen. Bei etwaigen Differenzen wird die Restprobe geteilt:

a) zur eigenen Kontrolle,
b) zur Absendung an eine der sieben Versuchsstationen zum Obergutachten, sofern der Auftraggeber einen solchen Antrag stellt. Die Wahl der Versuchsstation steht dem Einsender frei.

C. Vorbereitung der Probe zur Analyse.

Es sind nur grobe Fremdkörper (Steinchen, Bindfadenreste, Holzstückchen u. s. w.) zu entfernen und ist hierüber eine Angabe in dem Attest zu machen, die jedoch nicht zahlenmäßig zu erfolgen hat. Eine weitere Reinigung (Unkrautentfernung, Entstauben) darf nicht stattfinden.

D. Untersuchung.

Jede Untersuchung, auch die auf besonderen Wunsch eventuell vorzunehmende mechanische Analyse, ist doppelt auszuführen und die Mittel werden im Analysenattest angegeben.

I. Chemische Untersuchung. a) Auf Wasser.

Zweimal 55 g werden auf einer rasch mahlenden Mühle zu Mehl gemahlen (d. h. ein Mahlgut, welches nach einmaligem Durchgang des Malzes durch die Mühle 85 Proz. Mehl liefert) und von dem Mehl sofort je etwa 4 g zur Wasserbestimmung entnommen. Der Rest bleibt zum Vermaischen.

---

1) Für den Fall, daß diese Bestimmung „aus 10 Proz. der Säcke“ in der Praxis, die hierüber noch zu befragen ist, Schwierigkeiten bereiten sollte, ist eine Änderung vorgesehen.

Das Trocknen der vorher tarierten, mit Mehl beschickten, genau abgewogenen Wägegläschen oder Schiffchen hat im Scholvienschen oder Ulschschen Schrank zu erfolgen, und zwar dauert die Trockenzeit mindestens zwei, höchstens 4 Stunden bei 104 bis 105°. Zwei Parallelbestimmungen dürfen um 0,25 Proz. differieren, die Fehlergrenze bei zwei an verschiedenen Stationen gemachten Bestimmungen beträgt 0,5 Proz.

Die Feinmehlmühle ist etwa jeden achten Tag auf den Grad des Mahlgutes nachzuprüfen.

b) Auf Extrakt.

Zur Extraktbestimmung dient das aus dem Malz hergestellte, zum Vermaischen auf genau 50 g gebrachte Mehl, von dem vorher schon ein Teil zur Wasserbestimmung abgenommen wurde. Behufs Erzielung einer einheitlichen Maischzeit ist die erste Wasserzugabe (200 cc von etwa 45 bis 47°) erst dann vorzunehmen, wenn sämtliche Maischbecher fertig beschickt und abgewogen sind. Zum Maischen ist ein mechanisches Rührwerk anzuwenden, seine Konstruktion und die Tourenzahl bleibt freigestellt. Auch während des Verweilens bei 45° in der ersten halben Stunde ist das Rührwerk einzuschalten. Sind dann beim Aufmaischen in 25 Min. 70° erreicht (gleichmäßige Steigerung in einer Minute um einen Grad), dann werden 100 cc destilliertes Wasser von 70° zum Abspülen des Maischrandes im Becher zugegeben und bei ständig laufendem Rührwerk 1 Stunde bei 70° verweilt.

Die Prüfung auf Verzuckerung ist 10 Min. nachdem die Maische 70° erreicht hatte auszuführen, und zwar mit treberhaltiger Maische auf Gipsplättchen (Jodlösung: 2,5 g Jod und 8 g Jodkalium in 1 *l* Wasser). Die Verzuckerungszeit ist als beendet anzusehen, sofern ein reingelber Fleck auf der Gipsplatte resultiert. Ist die Verzuckerung bei der ersten Prüfung nicht erreicht, so wird von 5 zu 5 Min. weiter beobachtet. Die Angabe der Verzuckerung hat im Attest in Perioden zu erfolgen. (1. Periode 10 bis 15 Min., 2. Periode 15 bis 20 Min. u. s. w.). Das Ergebnis der Verzuckerungszeit darf zwischen höchster und niedriger Zeit bei Kontrollanalysen der einzelnen Stationen um 10 Min. differieren.

Nachdem 1 Stunde bei 70° verweilt ist, wird das Rührwerk ausgeschaltet, die Rührer abgespült, die Becher herausgenommen, ihr Inhalt rasch auf etwa 17° abgekühlt und dann die Maische durch Zusatz von Wasser auf das Gewicht von 450 g gebracht. Die gewogene und gründlich durchgerührte Maische wird nunmehr auf ein zur Aufnahme der ganzen Maische genügend großes, unbefeuchtetes Faltenfilter gegossen und filtriert. Ein Bedecken der Trichter ist nicht erforderlich, auch ein bestimmtes Filterpapier wird nicht vorgeschrieben.

In dem Analysenattest ist nur anzugeben, ob die Würze schnell oder langsam abläuft. Die Dichte der Würze wird bei 17,5° (14° R.) mit enghalsigem Pyknometer bestimmt und aus der Ballingtabelle der Extraktgehalt entnommen.

Bei den vergleichenden Analysenzahlen der einzelnen Stationen ist eine Differenz von 0,8 Proz. Extrakt, auf wasserfreie Substanz berechnet, gestattet.

Auf Farbe der Würze.

Als Ausgangspunkt für die Farbebestimmung dient $^{n}/_{10}$-Jodlösung (12,7 g Jod, 40 g Jodkalium auf 1 *l* Wasser). Als Ersatz hierfür gelten die Brandschen Farbekästen mit der Erweiterung, daß zwischen den Farbeflaschen, welchen eine Farbentiefe von 0,15 und 0,2 cc $^{n}/_{10}$-Jodlösung entspricht, ein neues Farbeglas, entsprechend 0,175 cc $^{n}/_{10}$-Jodlösung einzuschalten ist. Die Angabe der Farbentiefe erfolgt in Intervallen, und zwar 0,15 bis 0,175; 0,175 bis 0,2; 0,2 bis 0,25 cc $^{n}/_{10}$-Jodlösung u. s. w. Eine Umrechnung auf zehngrädige Würze findet nicht statt.

Als Fehlergrenze von zwei an verschiedenen Stationen gemachten Farbebestimmungen ist eine Differenz von 0,1 cc $^{n}/_{10}$-Jodlösung zwischen höchsten und niedrigstem Wert zulässig.

II. Mechanische Untersuchung.

Die mechanische Analyse wird nur auf besonderen Wunsch des Einsenders vorgenommen und hat im gegebenen Falle gleichfalls doppelt zu erfolgen.

a) Hektolitergewicht. Dasselbe ist mit der von der deutschen Normaleichungskommission eingeführten Getreidewage festzustellen, und zwar ohne Korrektur.
b) Das Tausendkorngewicht ist mindestens mit je 500 Körnern zu ermitteln, das erhaltene Gewicht auf Malztrockensubstanz zu berechnen.
c) Die Beschaffenheit des Mehlkörpers ist durch die Schnittprobe mittels Farinatom von Pohl, Printz oder Grobecker zu prüfen, wozu wenigstens 200 Körner zu verwenden sind. Angegeben wird nur in Prozenten der Gehalt an mehligen und weißen, gelben und braunen Körnern.

Die Bestimmung der Blattkeimentwickelung fällt fort. (Vgl. Z. Bierbr. 1907, 321.)

Eine Zuckertabelle für die Malzanalyse berechnet J. Satava (Z. Bierbr. 1907, 368.)

Die in kaltem Wasser löslichen, beim Kochen nicht koagulierbaren Stickstoffverbindungen des Malzes untersuchte eingehend H. T. Brown (Trans. Guinness Res. Lab. 2, 167). Auf die Ausführung der Untersuchungen sei verwiesen (vgl. W. Brauer. 1907, 108 u. 187). Nach dem Referate von Schnegg (Z. Brauw. 1907, 271) sind von den in einem gekochten Kaltwasserauszug des Malzes enthaltenen Stickstoffverbindungen ungefähr 51 Proz. unter bestimmten Bedingungen fällbar mit Phosphorwolframsäure, während 49 Proz. nach der Fällung im Filtrat noch nachgewiesen werden können. Im Gegensatz zu der bisherigen Annahme wurde gefunden, daß der nach der Fällung mit Phosphorwolframsäure noch in Lösung bleibende Stickstoff (49 Proz. des Gesamtstickstoffgehalts) nur teilweise Amiden- und Monoaminosäuren angehören kann. Der im Filtrat des Phosphorwolframsäure-Niederschlages enthaltene Stickstoff kann sein: a) Stickstoff als Ammoniak, seine Bestimmung geschieht durch Destillation mit Magnesia im Vakuum. b) Stickstoff in Form von Amiden (Asparagin u. dgl.), deren Bestimmung in Form von Ammoniak durch Hydrolyse mittels Säuren erfolgt. c) Stickstoff, vorläufig zu Monoaminosäuren (Asparaginsäure, Leucin, Tyrosin) in Beziehung gebracht. Seine Bestimmung geschieht durch Messung des Stickstoffs, der nach der Behandlung mit salpetriger Säure in einem geeigneten Apparate zur Entwickelung gebracht wird. Angenommen, die Reaktion mit salpetriger Säure gebe ein Maß für das Vorhandensein von Stickstoff als Bestandteil von Aminosäuren, so bleibt immer noch ein Rest von ungefähr 70 Proz. des in dem Filtrat der Phosphorwolframsäure-Fällung enthaltenen Stickstoffs zur Identifizierung übrig. Dieser Rest wurde vorläufig als „nicht klassifizierter“ (unclassified) Stickstoff bezeichnet, dessen Zugehörigkeit zu bestimmen Hauptzweck der folgenden Untersuchungen sein sollte. — Wenn man die Resultate der Analyse des gekochten Kaltwasserauszuges zusammenstellt, so ergibt sich bezüglich der Stickstoffverteilung folgendes:

Stickstoff, fällbar durch Phosphorwolframsäure		51,00 Proz.
Stickstoff im Filtrat des Phosphorwolframsäure-Niederschlages	gebunden als Ammoniak . .	1,34 „
	„ „ Amide . . .	3,44 „
	„ „ Monoaminosäuren	9,15 „
	„ an „nicht klassifizierte“ Stickstoffverbindungen	35,07 „
		100,00 Proz.

Die Bestimmung des Amid- und Aminostickstoffs kann nur dann richtig sein, wenn man annimmt, a) daß die „nicht klassifizierten“ Stickstoffkörper bei dem Hydrolisierungsprozeß, dem die Lösung zur Feststellung der Amide unterworfen werden mußte, kein Ammoniak bilden, b) daß die „nicht klassifizierten“ Stickstoffkörper keinen freien Stickstoff bilden, wenn sie mit salpetriger Säure in statu nascendi behandelt werden. — Der durch die erste Annahme etwa entstehende Fehler ist wahrscheinlich gering, da aber die Untersuchungen gezeigt haben, daß der „nicht klassifizierte“ Stickstoff einer großen Menge von Verbindungen angehört, die einen Teil ihres Stickstoffs bei der Behandlung mit salpetriger Säure abgeben, so muß offenbar die Menge des nach der oben beschriebenen Bestimmungsmethode den Monoaminosäuren zugeschriebenen Stickstoffs zu hoch sein. — Beim Arbeiten mit einer komplizierten Mischung von Stickstoffverbindungen, wie sie im Malzextrakt vorliegen, erschien es wünschenswert, eine Eigenschaft ausfindig zu machen, an der die einzelnen Körper nach ihrer Isolierung gut erkannt werden könnten, so daß man durch Vergleichung der durchschnittlich den einzelnen Fraktionen zukommenden Eigenschaften mit der ursprünglichen Mischung mit Sicherheit zu entscheiden in der Lage wäre, ob während der Trennung nach den angewandten Methoden irgend welche wichtige Veränderungen eingetreten seien. Es gelang tatsächlich, ein Kriterium zu finden analog der Reduktion des Kupfers oder der optischen Aktivität, nach denen die bei der Umwandlung der Stärke auftretenden Mischungsprodukte geprüft werden. In dem Verhalten der fraglichen Stickstoffverbindungen bei der Behandlung mit salpetriger Säure hat man tatsächlich für die Vorprüfung auf das Vorhandensein gewisser Stickstoffverbindungen ein Unterscheidungsmerkmal von großer Bedeutung. — Das Verhältnis der Hälfte des durch salpetrige Säure frei gewordenen Stickstoffs zum Gesamtstickstoff, wie er nach der Kjeldahlschen Methode bestimmt wird, gibt uns mit 100 multipliziert den scheinbaren Prozentgehalt des in der Form von Aminosäuren vorhandenen Stickstoffs. Dieses Stickstoffverhältnis bezeichnet man als „Aminoindex“ (AoN). Man erhält dann so ein Analogon zu der kupferreduzierenden Wirkung, wie sie eine Mischung von Kohlenhydraten zeigt. — Die Eigenschaft, bei der Behandlung mit salpetriger Säure Stickstoff abzugeben, besitzen sowohl die mit Phosphorwolframsäure fällbaren, wie die nichtfällbaren Körper, ein Verhalten, das durch die Annahme, der Aminoindex dieser Körper sei nur einer bloßen Beimischung von Amiden und Aminosäuren zuzuschreiben, sich nicht er-

klären läßt. Die „nicht klassifizierten“ Stickstoffverbindungen müssen ihren eigenen Aminoindex haben. — Mit Phosphorwolframsäure als Fällungsmittel für einen wässerigen Malzauszug läßt sich die Art der Stickstoffsubstanzen nicht in allen Fällen scharf unterscheiden. Wenn daher auch die organischen Basen zum größten Teil im Niederschlag sich vorfinden, die Amide und Aminosäuren dagegen im Filtrat, so scheinen doch die Reaktionen für die „nicht klassifizierten“ Stickstoffkörper, die weitaus in größter Menge vorhanden sind, nicht so einfach zu sein, denn man findet sowohl im Niederschlag wie im Filtrat solche „nicht klassifizierte“ Stickstoffverbindungen ganz ähnlicher Natur. — Beim Studium der Eigenschaften der „nicht klassifizierten“ Stickstoffkörper erschien es, aus bestimmten Gründen angezeigter, zuerst das Malz mit 70proz. Alkohol zu extrahieren. Die alkoholische Lösung gab nach dem Verdampfen im Vakuum und Auslaugen des Rückstands mit heißem Wasser eine wässerige Lösung, die als „Alkoholwasserauszug“ bezeichnet werden soll. Dieser „Alkoholwasserauszug“ enthält alle organischen Basen, die Amide und Aminosäuren des Malzes, sowie eine große Menge der „nicht klassifizierten“ Stickstoffsubstanzen, die hier sogar in konzentrierterer Form erhalten werden können, als bei der bloßen Extraktion mit Wasser. — Im wässerigen Auszug des bei der Behandlung mit Alkohol bleibenden Rückstandes erhält man den Rest der wasserlöslichen nicht koagulierbaren Stickstoffverbindungen und zugleich die löslichen Kohlehydrate. — Aus dem Filtrate der Phosphorwolframsäure-Fällung des „Alkoholwasserauszuges“ wurden folgende Stickstoffverbindungen in kristallisierter Form erhalten: Asparagin, Tyrosin, Leucin und Allantoin. — Im Niederschlag der Phosphorwolframsäure-Fällung des „Alkoholwasserauszuges“ wurden nach der Behandlung mit Baryt die organischen Basen Betain und Cholin isoliert. Diese Basen bilden jedoch nur einen geringen Teil des im Phosphorwolframsäure-Niederschlag enthaltenen Gesamtstickstoffs, der demnach hauptsächlich „nicht klassifizierten“ Körpern angehört von gleicher Natur wie die im Filtrat vorhandenen. — Bei der weiteren Untersuchung der „nicht klassifizierten“ Stickstoffverbindungen stellte sich heraus, daß diese hauptsächlich zur Gruppe der sog. Malzalbumosen und Malzpeptone gehören. — Um die Malzalbumosen auszusalzen, wurde Ammoniumsulfat und Zinksulfat verwendet. Es zeigte sich jedoch, daß im Malzextrakt die Wirkung dieser beiden Reagenzien keineswegs gleichwertig ist, indem das Zinksulfat eine viel größere Menge Stickstoffverbindungen aussalzte als Ammoniumsulfat. — Die bei der Behandlung mit Ammoniumsulfat aus dem „Alkoholwasserauszug“ aussalzbaren Malzalbumosen haben einen Aminoindex von ungefähr 5,0 und gehören sicherlich einer besonderen Klasse dieser Körper an, da sie die Biuretreaktion nicht geben. Die wässerige Lösung hat auch noch in sehr starker Verdünnung in hohem Grade die Eigenschaft, beim Schütteln stark zu schäumen. — Bei der Behandlung mit 85proz. Alkohol erhält man zweierlei Körper. Malzalbumose I, unlöslich in diesem

Alkohol mit einem Aminoindex von 4,0 und Malzalbumose II, alkohollöslich mit einem Aminoindex von ungefähr 5,0. Die Eigenschaft, in wässeriger Lösung einen haltbaren Schaum zu geben, besitzt nur die Malzalbumose I. — Die bei der Behandlung mit Ammoniumsulfat oder Zinksulfat nicht ausgesalzenen „nicht klassifizierten" Stickstoffverbindungen gleichen in vieler Beziehung den gewöhnlichen tierischen Peptonen, geben aber nicht wie diese die Biuretreaktion und lassen sich auch nicht mit Eisenammoniakalaun ausfällen. Sie sollen vorläufig als Malzpeptone bezeichnet werden. — Diese Malzpeptone sind in einem gekochten wässerigen Malzauszug in verhältnismäßig großer Menge vorhanden und bilden einen bedeutenden Teil der „nicht klassifizierten" Stickstoffkörper. Auch diese sind nach der Behandlung des Malzauszugs mit Phosphorwolframsäure sowohl im Niederschlag wie im Filtrat vorhanden. — Diese Resultate zeigen, daß der in einem „Alkoholwasserauszug" des Malzes vorhandene Stickstoff ungefähr folgendermaßen verteilt ist:

Stickstoff als Ammoniak	2	Proz.
„ „ Malzpeptone	58	„
„ „ Malzalbumosen	16	„
„ „ Amide und Aminosäuren	16	„
„ „ organische Basen (hauptsächlich Betain und Cholin)	8	„

Ferner hat sich gezeigt, daß ein „Alkoholwasserauszug" des Malzes ungefähr 48 Proz. der Stickstoffverbindungen enthält, die in kaltem Wasser löslich sind. — Wenn man im Kaltwasserauszug das Ammoniak direkt durch Destillation mit Magnesia und die Albumosen durch Aussalzen bestimmt und die so erhaltenen Resultate einsetzt, so erhält man ein Bild von der Verteilung des Stickstoffs in einem „Kaltwasserauszug" wie folgt:

Ammoniakstickstoff	3,5	Proz.
Malzalbumosenstickstoff	20,0	„
Malzpeptonstickstoff	31,0	„
Amid- und Aminstickstoff	8,5	„
Stickstoff organischer Basen	4,0	„
Unbestimmter Rest	33,0	„

Der im Kaltwasserauszug fehlende Stickstoff kann erhalten werden, wenn man den Malzrückstand vollständig mit 70proz. Alkohol extrahiert und diesen dann wiederholt mit Wasser behandelt. Welcher Art diese Stickstoffverbindungen sind, bleibt noch weiteren Untersuchungen vorbehalten. — Außerdem wurde gefunden, daß die nach Entfernung der Albumosen mit Ammoniumsulfat und der Organischen Basen nach der Platinmethode in Lösung bleibenden Stickstoffverbindungen im Dialysator diffundierten mit einem konstanten Aminoindex von 20,0. Mit Zinksulfat jedoch ließ sich eine weitere Menge Albumosen aussalzen, die nahezu den gleichen Aminoindex von 20,0 zeigten wie die ursprüngliche Lösung. — Der Malzpeptonstickstoff, der nach der Behandlung obiger Lösung mit Zinksulfat noch in der mit Zinksulfat gesättigten

Lösung zurückbleibt, kann direkt mit Phosphorwolframsäure ausgefällt werden. Um die Malzpeptone zu erhalten, wurde der Phosphorwolframsäure-Niederschlag vor der Behandlung mit Baryt in Ammoniak gelöst und so zwei Malzpeptone isoliert mit den Aminoindices 10, 9 und 19, 3. — Nach Osbornes Untersuchungen scheint das alkohollösliche Protein der Gerste das einzige zu sein, das beim Mälzungsprozeß zum größten Teil in wasserlösliche, nicht koagulierbare Körper übergeht. — Unter Zugrundelegung der Stickstoffeinteilung nach Hausmann gehören die isolierten Malzalbumosen und Malzpeptone sehr wahrscheinlich einer Reihe von Umwandlungsprodukten des alkohollöslichen Proteins der Gerste an, da der Amidstickstoff eine allmähliche Abnahme, der basische Stickstoff dagegen eine entsprechende Zunahme erfährt. — Die Richtigkeit dieser Folgerung wird noch dadurch bekräftigt, daß es gelingt, durch teilweise Hydrolyse des alkohollöslichen Proteins des Malzes mit konzentrierter Salzsäure in der Kälte einen Körper zu erhalten, der mit der einen der Malzalbumosen große Ähnlichkeit hat. Die Hydrolyse ist charakterisiert dadurch, daß die Amido- und Aminoverbindungen des Eiweißmoleküls teilweise eliminiert werden, während der basische Teil im Endprodukt allein übrig bleibt. — Es ist daher vorläufig der Beweis erbracht, daß man mit vollem Recht die Malzalbumosen und Malzpeptone als Albumosen und Peptone betrachten darf, die nur durch die Art des Proteins, von dem sie sich ableiten, von den gewöhnlich so bezeichneten Stoffen sich unterscheiden.

Den Einfluß des Eiweißgehaltes und der Kornschwere einer Gerste auf Malz- und Extraktausbeuten untersuchte O. Neumann (W. Brauer. 1907, 331). Darnach steht der Eiweißanteil der Gersten in keinerlei Beziehungen zu ihren Fett-, Asche- und Spelzegehalten. — Weder günstige, noch weniger vorteilhafte Witterungsverhältnisse während der Wachstumsperiode haben Einfluß auf die Höhe des Fett- und Aschegehaltes; diese sind sehr konstant und werden auch durch künstliche Düngerzugaben nicht sonderlich verändert. — Diejenigen Gersten gewährleisten die höchsten Extraktausbeuten, welche eiweißarm sind, bei denen die Eiweißarmut zugleich mit bauchigem, schwerem Korn verknüpft ist. — Von Gersten mit gleichem Eiweißgehalt geben die im Korn volleren und schwereren auch höhere Extraktausbeute. — Auch eiweißarme Gersten können Malze mit relativ niedrigem Extraktgehalt liefern, sofern sie schmächtig im Korn sind und daher mäßiges 1000-Korngewicht und mangelhafte Sortierung besitzen. — Zwischen Kornform und Spelzenanteil scheinen gesetzmäßige Beziehungen zu bestehen, so daß volles, bauchiges, also schweres Korn stets mit mäßigem Spelzengehalt Hand in Hand geht. Das Verhältnis der Kornoberfläche und damit auch der Spelze zum Korninhalt, zur Stärke, wird um so günstiger, je voller, bauchiger und runder das Korn ist. — Bei der Vermälzung eiweißreicher Gersten werden die Kohlenhydrate stärker veratmet, ihre stofflichen Verluste beruhen neben der intensiveren Atmung zugleich auf der Überführung der Substanz in die Wurzeln.

Einen Apparat zur Bestimmung der Diastase unter sterilen Bedingungen beschreibt H. Brown (Trans. Guin. Res. 1906, 300; Z. Spirit. 1907, 355).

Verzuckerung der löslichen Stärke durch Gerstenextrakt. Nach Versuchen von A. Fernbach und J. Wolff (C. r. 1907, 80) kann man mit Gerstenextrakt, wenn man unter passenden Bedingungen in Bezug auf Temperatur u. s. w. arbeitet, die sehr widerstandsfähigen Dextrine wie mit Malzextrakt in Maltose umwandeln, nur geht die Einwirkung viel langsamer vor sich. Das ist darauf zurückzuführen, daß die Diastasen des Gerstenextraktes viel weniger Wirksamkeit wie die des Malzextraktes besitzen. Der frische und konservierte Gerstenextrakt kann bei 30° Dextrine umwandeln, auf die er bei 45° nicht einwirkt. Bei dieser letzteren Temperatur hinterläßt er beständig einen Rückstand in der gleichen Weise wie der Malzextrakt über 60°.

Wirkung von Gersten- und Malzauszug auf Dextrine. J. Wolff (C. r. 1907; W. Brauer 1907, 378) hat die Auszüge von Gerste und Malz auf die Dextrine einwirken lassen, die sich am Ende der schnellen Verzuckerung vorfinden, wenn das Verzuckerungsgemisch von Jod nicht mehr blau gefärbt wird.

Folgende Zahlen geben die Maltosemengen an, die nach verschiedenen Zeiten erhalten wurden:

Nach Stunden	Gersten-auszug	Malz-auszug
0	78,5	78,5
5	79,3	90,0
20	79,7	93,3
48	82,2	94,6
76	82,1	100,0
120	82,2	103,5

Demnach wirkt der Gerstenauszug anfangs nur schwach und nach 48 Stunden hört seine Wirkung auf die Dextrine vollständig auf, während der Malzauszug sie nach und nach in Maltose verwandelt.

Die Verzuckerung der Stärke durch Diastase bespricht ausführlich H. van Laer (Bull. Belgiq. 21, 8). Da die Stärke eine Mischung von etwa 80 Teilen Amylose und 20 Teilen Amylopektin ist, und da ferner die Amylose, bei Temperaturen unter 60°, ohne merkbare Bildung von Dextrinen schnell verzuckert, so ist man zu der Annahme berechtigt, daß die aus der Verflüssigung des Amylopektins entstehenden Stoffe dem beständigen Dextrin von Brown und Morris entsprechen. Da ferner die Verzuckerung der löslichen Stärke unter denselben Temperaturbedingungen auch 20 Proz. Nichtmaltose liefert, so ist das Amylopektin im dextrinisierten Zustande schon in der durch Einwirkung von Säuren auf Stärke in der Kälte gebildeten löslichen Stärke vorhanden. Die Menge der Dextrine steigt bei der Verzuckerung mit steigender Temperatur. Die dabei neu gebildeten Dextrine unterscheiden sich von dem beständigen Dextrin namentlich durch ihre leichte Umbildung in Maltose. Das beständige Dextrin widersteht innerhalb der

betrachteten Zeitgrenzen jeder erneuten Zugabe von Diastase. Auch die reine Amylose oder vielmehr die reinen Amylosen zeigen bei der Verzuckerung bei 67° nach Roux eine geringere Maltosebildung als bei 50°, obgleich die Maltosemenge größer als diejenige ist, welche man unter denselben Bedingungen aus natürlicher Stärke erhält. Es wird also auch hier eine Nichtmaltose gebildet, welche von der aus der Verflüssigung des Amylopektins erhaltenen verschieden ist. Diese Dextrine, welche von den Amylosen abstammen, und diejenigen, welche bei der Verflüssigung des Amylopektins entstehen, verhalten sich gegenüber Malzauszug ganz wie die früheren Maltodextrine oder Amyloine von Brown und Morris und wie das beständige Dextrin derselben. (Vgl. Z. Brauw. 1907, 326.) — Die Schnelligkeit, mit welcher das Amylopektin sich dextrinisiert, und die Langsamkeit, mit welcher es sich hydrolysiert, führen zu der Schlußfolgerung, daß die von ihm bei irgend welcher Temperatur unter dem Einfluß von Malzauszug gebildete Nichtmaltose lediglich das von Brown und Morris beständig genannte Dextrin ist. Dieses wird allein gebildet, wenn die Verzuckerung bei niedriger Temperatur erfolgt, und von Amyloinen begleitet, wenn die Verzuckerung bei Temperaturen von über 60° verläuft. Die einzigen Unterschiede, welche zurzeit zwischen der Nichtmaltose von Brown und Morris und derjenigen von Maquenne und Roux gefunden werden können, sind die, daß die erstere komplex ist, da der Malzauszug sich mit der Temperatur ändert, während die letztere ein Gemenge von Stoffen ist, weil sie von verschiedenen Körpern abstammt, den Amylosen und dem Amylopektin. Die älteren Autoren haben den Grund der Variation der Nichtmaltose in dem umbildenden Stoffe, die neueren dagegen in dem umzubildenden gesucht.

Die Natur der Enzyme untersuchten H. E. und E. F. Armstrong (Proc. Soc. 79, 360; Biochem. Zft. 1907). Darnach wirkt Maltase nur auf α-Glukoside, Emulsin nur auf β-Glukoside. Angaben, wonach diese Enzyme auf α-Galaktoside bez. auf β-Galaktoside wirken, sind irrtümlich. Die hemmende Wirkung der Produkte der Enzymwirkung auf die Enzymwirkung zeigt folgende Tabelle: siehe Seite 336.

Hopfen. Die Hopfenernte in Deutschland betrug i. J. 1907 24 156 t auf 38 297 ha.

Hopfendarren besprechen A. Bauer (Z. Bierbr. 1907, 89) und J. Ehrhorn (Allg. Brauerzg. 1907 Nr. 12).

Die Verwendung des Hopfens in der Brauerei bespricht ausführlich C. J. Lintner (Z. Brauw. 1907, 573), O. Wenglein (das. S. 529) die Ausnutzung der Hopfenbitterstoffe beim Hopfenkochen; es wurden 75 bis 90 Proz. Bitterstoffe beim Kochen ausgezogen.

Brauereiwasser. Weich- und Brauwasser bespricht H. Seyffert (Z. Brauw. 1907, 199). Calciumbicarbonat im Weichwasser veranlaßt süßen Geschmack neben dunklerer Färbung des Malzes und ein intensiveres Malzaroma. Gipsgehalt des Brauwassers begünstigt

Enzym	Hydrolyt	hemmende Wirkung	keine hemmende Wirkung
Maltase	Maltose	Glykose, Methyl-β Glykosid	Galaktose, Fructose, Mannose, Sorbose, Arabinose, Mannitol, Dulcitol
Invertase	Rohrzucker	Glykose, Fructose	Galaktose, Mannose, Mannitol, Dulcitol
Laktase	Laktose	Galaktose	Fructose, Mannose
		Methyl-α-Galaktosid	Arabinose, Xylose, Mannitol

die Erzeugung lichter Biere. — Zur Erzeugung eines bestimmten Biertypus ist vor allen Dingen ein Weichwasser von bestimmter, typischer Zusammensetzung erforderlich. Das Weichwasser bestimmt den Grundcharakter des Malzes. Im Einklange mit diesem Grundsatze steht die Tatsache, daß die drei eigenartigsten Malztypen, die man kennt, mit drei grundverschiedenen und durchaus typischen Weichwässern erzeugt werden: I. Der Pilsener Typus. Ein sehr weiches Wasser mit höchstens 20 g Rückstand, wenig kohlensauren Erden und sehr wenig Gips. In reinster Form vorhanden im Bürgerlichen Brauhause. — II. Der Münchener Typus. Ziemlich harte bis harte Wässer, etwa von 35 bis 85 g Rückstand. Hoher Gehalt an Calcium- und Magnesiumbicarbonat, gegenüber welchem der meist niedrige Gehalt an Sulfaten nicht in Betracht kommen kann. — III. Der Dortmunder Typus. Ausgesprochen harte Wässer. Gips stark vorherrschend. Gehalt an Bicarbonaten nicht unbeträchtlich, aber doch hinter dem Gips stark zurücktretend. (Ziemlich reich an Chlornatrium.) — Die drei entsprechenden Malz- bez. Biertypen sind nicht entstanden durch freie Erfindung der betreffenden Arbeitsmethoden. Im Gegenteil, die drei Wassertypen haben die Brauer gezwungen, ihre Arbeitsmethoden nach und nach dem Wasser anzupassen. Dies ist, wenn auch im Laufe vieler Generationen, in hervorragender Weise gelungen. — Ein mit carbonatreichem Wasser geweichtes Malz kann niemals ein Bier vom reinen Pilsener Typus geben. Man mag noch so genau die Regeln der Pilsener Kunst befolgen, stets wird dem Bier die herbe Schneidigkeit fehlen. Und ein mit carbonatarmem Wasser hergestelltes Malz kann niemals ein Bier vom reinen Münchener Typus geben. Stets wird dem Biere die normale Fülle und Süßigkeit abgehen. Es muß daher als unrationell bezeichnet werden, wenn man mit einem gipsreichen aber sehr

carbonatarmen Wasser ein dunkles Malz erzeugen will. Es wird nur ein charakterloses Malz dabei herauskommen. Ebenso unrationell wäre es, wollte man mit carbonatreichem Wasser ein helles Malz erzeugen. Es wird ein charakterloses Malz werden. Wenn dagegen dem Carbonatreichtum ein noch höherer Gipsgehalt (u. U. durch Zusatz) gegenübersteht, der die Wirkung der Carbonate mildert, so könnte sehr wohl ein Malz vom Dortmunder Typus erhalten werden. Um neue Biertypen zu schaffen, genügt nicht die Erfindung neuer Arbeitsmethoden, es müssen vor allen Dingen neue Weichwassertypen aufgefunden oder geschaffen werden. — Das Brauwasser übt ebenfalls einen starken Einfluß auf den Charakter des Bieres aus; doch tritt dieser Einfluß stark zurück, wenn nicht das Weichwasser bereits in dem entsprechenden Sinne vorgearbeitet hat. Die Qualität der Gerste hat mit dem Typus des Bieres wenig zu tun.

Nach ferneren Mitteilungen desselben (das. S. 549 u. 561) bedingen folgende Brauwassertypen den Charakter der Biere:

	Gesamt-Rückstand	$CaCO_3 + MgCO_3$	$CaSO_4$	Na_2SO_4	NaCl
München . . .	47,85	45,59	5,86	—	3,87
Wien	47,60	29,40	8,12	4,23	2,59
Dortmund . .	79,04	22,27	41,21	—	13,05
Pilsen . . .	17,83	8,15	4,00	0,47	1,78
Newa. . . .	4,33	2,01	0,56	0,09	0,44
Burton . . .	179,09	41,80	111,12	14,57	5,57
London . . .	62,37	24,88	—	23,76	12,29

Daraus ergibt sich, daß die Biere, vom Münchener angefangen, mit abnehmendem Gehalt an kohlensauren Erden immer heller werden und ihren Charakter völlig ändern. Der Gips spielt zwar nicht die wichtigste aber immerhin eine sehr wichtige Rolle als Charakterbildner. Er ist bei harten Wässern derjenige Bestandteil, welcher die Erzeugung heller Biere begünstigt, ja, wenn er in sehr großen Mengen vorhanden ist, sogar erzwingt! Das Typische der böhmischen Wässer ist die sehr geringe Härte. Große Mengen von Carbonaten erleichtern eben die Erzeugung dunkler Biere, geringe Mengen dagegen begünstigen die Herstellung lichter Biere. Gar zu weiche Wässer (unter etwa 10 g Gesamtrückstand) sind im allgemeinen als Weichwasser ungeeignet. Sie geben nur bei Verwendung sehr edler Gersten, die arm sind an unedlen Spelzstoffen, einigermaßen gute Biere. Je carbonatreicher das Wasser ist, um so bescheidenere Anforderungen darf man füglich an die Qualität der Gerste stellen. Daß auch die übrigen Salze des Wassers, die Chloride, Sulfate u. s. w. für das Bier von Bedeutung sind, kann keinem Zweifel unterliegen. Hier steht der wissenschaftlichen sowohl wie der praktischen Forschung noch ein weiter Spielraum offen. — Wer nun etwa glaubt, daß man in München dunkle Biere braut, weil die Bevölkerung diese lieber trinkt, der würde Ursache und Wirkung verwechseln.

Man trinkt hier dunkle Biere lieber, weil man dunkle Biere braut; und man braut diese mit Vorliebe, weil sie seit undenklichen Zeiten besser, charaktervoller gerieten als helle. In Böhmen dagegen trinkt man lieber helle Biere, weil diese von altersher besser geraten als dunkle. So ist nicht der Geschmack der Bevölkerung die Ursache des herrschenden Biertypus, sondern umgekehrt der von der Natur gebotene edlere Biertypus ist zur Ursache geworden für die Geschmacksrichtung der Bevölkerung.

Wasser für Brauereibetrieb bespricht W. Vogelsang (W. Brauer. 1907, 1). Sämtliche Getreidearten, auch Gerstenmalz, mit Ausnahme von Mais und Hafer, in Schrot oder Mehlform bei der Triebkraftsbestimmung nach Hayduck der Hefe zugesetzt, wirken in bestimmten Mengen abtötend bis zu 90 Proz. der Hefe, und zwar bei ausschließlicher Anwendung destillierten Wassers. Bei Anwendung von Leitungswasser, also von Wasser von natürlicher Beschaffenheit richtet sich die Giftwirkung der genannten Getreidearten auf die Hefe nach dem Gehalt des Wassers an Calcium- und Magnesium-Salzen. Bei Wässern mit sehr wenig von jenen Salzen ist eine schwächende Wirkung des Getreides noch vorhanden. Bei härteren Wässern tritt eine starke Erhöhung der Triebkraft ein. — Dieselben Giftwirkungen bei destilliertem und deren Aufhebung bei Verwendung von Leitungswasser liegen auch vor, wenn man statt Getreidearten bestimmte Eiweißstoffe nimmt, so z. B. Pepton, Hühnereiweiß u. a. — Zusätze, welche sonst nicht im Wasser vorkommen, wie Kalilauge nach dem Eckardtschen Verfahren, sind unzulässig.

Die Wirkung von Eisensalzen auf Würze und Bier prüfte H. Scherning (Z. Brauw. 1907, 345). Ferrosalze verhalten sich anders als Ferrisalze.

Würze und Bier. Verfahren zum Nachverzuckern von bei hoher, 70° übersteigender Temperatur gewonnener Würze von R. Dietsche (D. R. P. Nr. 178477) ist dadurch gekennzeichnet, daß sofort beim Beginn des Abläuterns ein Teil der Stammwürze nachverzuckert, in den Hopfenkessel gebracht und dort gekocht wird, während die im weiteren Verlauf des Abläuterns gezogenen Teile der Stammwürze sowie die Nachwürzen in gleicher Weise behandelt werden, zu dem Zwecke, den Sud möglichst zu beschleunigen.

Das Verfahren der Nachverzuckerung heißabgeläuterter, kleisterartiger Würzen von R. Dietsche (D. R. P. Nr. 181581) besteht darin, daß die Nachverzuckerung weder vor noch nach dem Hopfenkesselkochen, sondern im Verlauf desselben durchgeführt wird, in der Art, daß das Kochen des Hopfens im Kessel in einem geeigneten Zeitpunkt unterbrochen, die Würze auf etwa 70° abgekühlt, der kalte Satz zugegeben, die Nachverzuckerung durchgeführt, dann der Inhalt des Hopfenkessels wieder auf Siedehitze erwärmt und zum zweiten Male gekocht wird. Besonders vorteilhaft ist es, die Unterbrechung des Hopfenkochens erst gegen Ende der dafür bestimmten Zeit vorzunehmen.

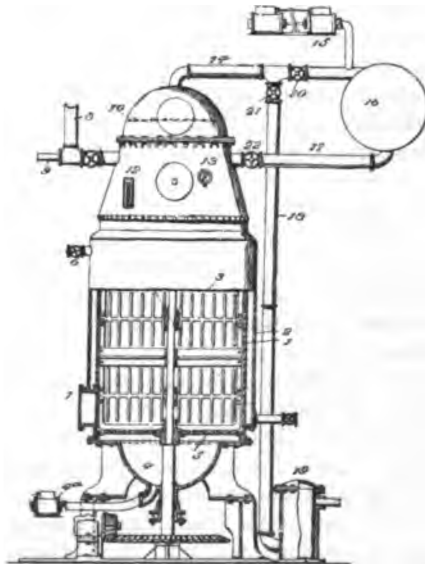
Man braucht dann bei dem zweiten Erhitzen des Kesselinhaltes zum Zwecke der Diastaseabtötung nicht mehr bis zum Sieden zu erhitzen, es genügt vielmehr, wenn die gesamte Würze noch einmal auf 80 bis 90° erwärmt wird, da die Diastase bei dieser Temperatur vollständig unwirksam gemacht wird.

Verfahren zum Abkühlen der Maischen und Würzen vom Siedepunkte bis auf Verzuckerungstemperatur mittels Luft von F. Rutschmann (D. R. P. Nr. 178 973) ist dadurch gekennzeichnet, daß zur beschleunigten Ausscheidung der unlöslichen Eiweißkörper kalte Luft von unten her durch die Maische hindurchgeführt wird.

Verfahren zur Gewinnung von zur Vergärung fertiger klarer Bierwürze aus hülsen- und blattkeimfreiem Rohmaterial ohne Abläuterung von B. Rothenbücher (D. R. P. Nr. 183 985) ist dadurch gekennzeichnet, daß das gemahlene Material entweder direkt im Hopfenkessel gemaischt und verzuckert, oder daß eine in beliebiger Weise aus dem gemahlenen Material bereitete Maische ohne vorherige Abläuterung dem Hopfenkochkessel zugeführt, in diesem mit einem wässerigen Auszug aus Hopfen gemaischt, gekocht und darauf in einem Setzbottich oder auf dem Kühlschiff durch Absitzenlassen und Abziehen vom Geläger getrennt wird.

Verfahren zum Maischen und zur Umwandlung von stärkehaltigen Stoffen mittels Diastase im luftverdünnten Raum von Ch. H. Caspar und J. P. Fitzgerald (D. R. P. Nr. 181 884). Der verwendete Apparat *1* (Fig. 16) mit Dampfmantel *2* und Rührwerk *3* ist mit Einlaß *4* versehen, durch welchen Wasser mit Pumpe *4*ª gedrückt werden kann. Über diesem Einlaß ist ein durchlochter Boden *5* angeordnet. Der Heizdampf wird durch den Stutzen *6* zugeführt. Durch den Auslaß *7* wird der Rückstand der Maische, d. h. das, was nach dem vollständigen Verzuckern und Auslaugen der Maische zurückbleibt, abgelassen. An dem oberen Teil des Gefäßes befindet sich der Einlaß *8* für das Malz und ungemälzten Rohstoff nebst einem Rohr *9*, durch welches Wasser zum Maischen zugelassen werden kann, ferner ein Thermometer *12* und ein Vakuummeter *13*. Das

Fig. 16.



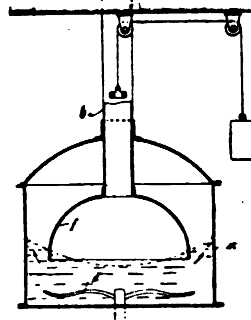
Innere des Gefäßes wird oben von einem Filter *10* ganz durchquert. — Von der Spitze des Apparates führt ein Rohr *14* zu einem Kondensator *16*, in dessen Nähe eine Pumpe *15* mit dem Rohr *14* in Verbindung steht; ein Rohr *17* vermittelt die Zirkulation zwischen dem Kondensator und dem Gefäß. Das Würzerohr *18* führt von dem Rohr *14* zu einem Filter *19*, wenn dessen Benutzung erwünscht ist, durch welches die Würze zu der Braupfanne übergeführt wird. Die Ventile *20*, *21* und *22* dienen zum Regeln des Durchganges durch die Rohre *14*, *18* und *17*. Während das Maischen und Verzuckern stattfindet, sind die Hähne *20* und *22* geöffnet, um die Dämpfe in den Kondensator zu lassen und sie von da als Kondensat in das Gefäß zurückzuleiten, während inzwischen das Ventil *21* geschlossen ist. Nachdem die Verzuckerung beendet ist, werden die Ventile *20* und *22* geschlossen und das Ventil *21* geöffnet, um die Würze durch Rohr *18* abzudrücken. — Malz und die bekannten stärkehaltigen Stoffe werden zerkleinert oder zusammen gemahlen und durch den Einlaß *8* eingeführt; die zum Maischen nötige Wassermenge wird durch das Rohr *9* eingelassen. Wenn eine genügende Menge der Stoffe und die zum Maischen und zur Umwandlung der Stärke in Maltose und Dextrin erforderliche Wassermenge, d. h. etwa 5 Teile Wasser auf 1 Teil der Braumaterialien eingeführt ist, wird Dampf durch den Stutzen *6* in den Dampfmantel eingelassen und das Rührwerk in Bewegung gesetzt. Sodann wird, nachdem alle Luftzutrittsöffnungen geschlossen sind, die Pumpe *15* in Tätigkeit gesetzt, um die Luft aus dem Apparat zu entfernen und ein geeignet hohes Vakuum zu schaffen. Da die beste Wirkung der Diastase zwischen 64,4 und 66,6° vor sich geht, so ist es ratsam, die Maische möglichst bei dieser Temperatur zu kochen; immerhin aber kann die Kochtemperatur mit wechselndem Vakuum wechseln. Um die während des Kochens aus der Maische entweichenden Dämpfe zu kondensieren, als Kondensat in den Apparat zurückzuleiten und das Vakuum aufrecht zu erhalten, werden die Ventile *20* und *22* geöffnet und Ventil *21* geschlossen. Die Dämpfe gehen dann durch die Rohre *14* und *17* zu dem Kondensator *16*, wo sie wieder verflüssigt werden und in den Apparat durch Rohr *17* zurückfließen. Als Kondensator wird zweckmäßig ein Oberflächenkondensator verwendet, z. B. ein Gehäuse, das durch Aufspritzen von Wasser auf die Außenseite gekühlt wird. Wenn eine genügende Wirkung der Diastase des Malzes auf die Stärke eingetreten ist, wird die Pumpe *4*ª angelassen, um Wasser in das Gefäß zu drücken, dasselbe zu füllen und die Würze aufwärts durch das Filter *10* zu pressen. Die Würze fließt durch Rohr *14* bei geschlossenem Ventil *20* in das Rohr *18*, welches mit der Würzepfanne in Verbindung steht. In dieser Weise wird die Entfernung der Würze, ihre erforderliche Verdünnung und Filtration durch ein Mittel bewirkt.

Zur Herstellung von Bier wird nach C. Zimmer (D. R. P. Nr. 182 623) das Malz so vermahlen, daß es sich in Hülsen und Grieß scheidet. Der Grieß wird in einer als Vormaischer dienenden Naßmühle zu Mehl vermahlen und mit Wasser vermischt. Das mit Wasser ver-

mischte Mehl gelangt alsdann in einen mit Rührwerk versehenen Vormaischbottich, woselbst es stark umgerührt wird. — Solange die Mühle geht, treten auch Hülsen und Mehl in ihre dazu bestimmten Vormaischbottiche ein; nachdem in diesen das Maischgut mindestens 1 Stunde vorgemaischt ist, fällt es in darunter stehende eigentliche Mehl- und Hülsenmaischbottiche, wo der eigentliche Sudprozeß vor sich geht. Die Mehl- und Hülsenvormaische ist in Wasser von etwa 94° eingetreten, so daß die Maischen mit 70° in den Bottichen sich befinden. Aus dem Hülsenbottich wird nun $^1/_3$ seiner Läutermaische unter einem gelochten Doppelboden abgezogen und der Mehlmaische zugeführt zur raschen und sicheren Verzuckerung. Durch einen Dampfmantel wird sodann im Mehlbottich die Temperatur langsam auf 75° erhöht und darauf zum Kochen erhitzt, 15 Minuten gekocht und mit den restlichen $^2/_3$ der Lautermaische des Hülsenbottichs mit 75° abgemaischt. Nach der üblichen Verzuckerungsrast läuft die gesamte Maische durch Zentrifugen in den Hopfenkessel, in dem die blank geschleuderte Würze wie üblich mit Hopfen gekocht wird, während die Rückstände aus den Zentrifugen ausgeworfen, mit Wasser von 75 bis 87,5° im Mehlbottich ausgewaschen und nochmals geschleudert werden; dieses Glattwasser wird mit der übrigen Würze im Hopfenkessel vereinigt, ebenso wie das Glattwasser der ausgewaschenen Hülsen. Während der Hopfensud beginnt, wird die Mühle wieder in Betrieb gesetzt und die Vormaischen sind bereit, sobald die Maischbottiche wieder gereinigt zur Verfügung stehen; auf diese Weise ist es möglich, alle 2 Stunden einen Kessel zum Ausschlagen bereit zu haben und mit einem Geschirr 8 Gebräue in 24 Stunden zu machen. — Das Verfahren wird gelobt. (W. Brauer. 1907, 7.)

Einmaischrohr für Maischbottiche von R. Haase (D.R.P. Nr. 178094) ist gekennzeichnet durch einen bis in das Einmaischwasser reichenden glockenförmigen Ansatz *f* (Fig. 17).

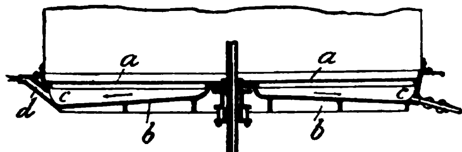
Fig. 17.



Einrichtung zur Ausführung mehrerer Maischverfahren von C. Rach (D. R. P. Nr. 182148) ist dadurch gekennzeichnet, daß zwei je mit Rühr-, Heiz- und Überdrückvorrichtung versehene Maisch- und Kochgefäße, ein Diastasekessel und ein Läuterbottich durch mit Ventilen versehene Rohrleitungen so verbunden sind, daß der Unterteil jeden Maischgefäßes mit dem Oberteil des anderen Maischgefäßes sowie mit dem Läuterbottich, ferner der Mittelteil jeden Maischgefäßes durch eine Ventilreihe mit dem Oberteil des anderen Maischgefäßes, sowie mit dem Oberteil des Diastasekessels und schließlich der Unterteil des letzteren mit dem Oberteil jeden Maischgefäßes in Verbindung gesetzt werden kann.

Läuterbottich von H. Unkel (D. R. P. Nr. 184 764) ist gekennzeichnet durch einen sich kegelförmig nach außen verbreiternden und vertiefenden Boden *b* (Fig. 18), an dem oberhalb seiner tiefsten Stelle *c* ein Ablaufrohr *d* angeschlossen ist, dessen höchster Teil sich bis über den Senkboden *a* erstreckt.

Fig. 18.



Vorrichtung zum Abläutern und Abziehen von Bierwürze von den Trebern von N. Coomans (D. R. P. Nr. 182 568) ist gekennzeichnet durch die Anordnung eines Siebgefäßes in der Bodenvertiefung des Läuterbottichs oberhalb einer Abflußöffnung, durch die ein Hohlkolben innerhalb des Bottichbodens und des Siebgefäßes in verschiedener Höhenlage eingestellt werden kann.

Verfahren zur Beheizung von Braupfannen von L. Nathan (D. R. P. Nr. 183 801) ist dadurch gekennzeichnet, daß neben einer Dampfheizung von geringer Temperatur der Heizfläche die Berührung der Flüssigkeit mit hoch erhitzten Heizflächen durch Eintauchen eines elektrischen Heizkörpers erzielt wird.

Verteilungsschieber für Würzekochkessel zum Einstellen aller Organe des Kessels mittels eines einzigen Hebels von D. Kainscop und J. F. Bergo (D. R. P. Nr. 184 114).

Kreisförmiges Heizrohr zum Kochen von Bierwürze, von Buajlsteke (D. R. P. Nr. 190 618) ist dadurch gekennzeichnet, daß das Rohr in zwei ungleiche Teile geteilt und mit einem mit zwei Abteilungen versehenen Hahn derart verbunden ist, daß der Dampf nach Belieben durch beide Teile oder nur durch einen Teil des Rohres geleitet werden kann.

Verfahren, klebrige und teilweise zerstäubende Stoffe, wie z. B. Biertreber, in Muldentrocknern, die mit Vor- und Fertigtrockenraum versehen sind, durch heiße Luft zu trocknen, die an den Enden des Trockenbehälters in diesen eingeführt wird, von Soest & Cp. (D. R. P. Nr. 185 927), ist dadurch gekennzeichnet, daß die zum Trocknen dienende Luft in der Mitte des Gehäuses unterhalb der Trockenmulde zugeführt, in zwei ungleich starken Strömen nach den geschlossenen Enden des Trockenbehälters hingeführt, dabei an den in üblicher Weise unten angebrachten Heizkörpern erwärmt wird, und beide Ströme an beiden Enden des Trockenbehälters seitlich eingeführt und in der Mitte des Trockenbehälters an der anderen Seite hinabgeführt werden.

Die neueren Dampfsudwerke der Aktienbrauerei zum Löwenbräu in München werden beschrieben (Z. Brauw. 1907, 296).

Die Kocherei im Sudhause mit Dampf, welcher einer Dampfmaschine entnommen wird, beschreibt Haack (Z. Bierbr. 1907, 545).

Das Kubessaverfahren (J. 1906, 344) untersuchte C. Bleisch (Z. Brauw. 1907, 490). Ein Versuch mit 1803 k hellem Malz ergab: Das Schrot, welches in die einzelnen Teile zerlegt und getrennt im Schrotrumpfe aufgefangen wurde, bestand aus:

Spelzen	14,7 Proz.
Grieß	61,0
Mehl	24,3

Zunächst wurde der Grieß in der Maischpfanne bei 47,5° (38° R.) eingemaischt, dann nach etwa $^3/_4$ Stunden auf 45° (36° R.) erwärmt und bei dieser Temperatur 20 Minuten stehen gelassen. Nachdem zum Kochen erhitzt worden war, wurde $^1/_2$ Stunde gekocht. Während dieser Zeit waren die Spelzen im Maischbottich bei 60° eingemaischt worden. Nach längerem Stehen wurde auf den Maischbottich die gekochte Grießmaische aufgepumpt. Dann wurde das Ganze unter Zulaufenlassen des Mehles in die Maischpfanne wieder heruntergelassen und die Gesamtmaische bei einer Temperatur von 70° eine Stunde stehen gelassen und das Ganze nahezu zum Kochen erhitzt und abgemaischt. Der Maischprozeß dauerte von 5 Uhr bis 9 Uhr 45 Minuten = 4 Stunden 45 Minuten, also ein langer Maischprozeß, wie er bei einem gewöhnlichen Dreimaischprozeß im allgemeinen üblich ist. Die Abläuterung begann 10 Uhr. Die Würze tief klar in der Pfanne: 10 Uhr 3 Minuten. Die Vorderwürze nicht vollkommen abgeläutert 10 Uhr 43 Minuten = 40 Minuten: 39 hl Vorderwürze mit 18,4 Proz. Ball. mit einer Durchschnittstemperatur von 85° (im Läutergrand gemessen). Die Nachwürzen läuterten im kontinuierlichen Läuterprozeß von 10 Uhr 43 Min. bis 11 Uhr 43 Minuten = 60 Minuten. Dauer des ganzen Läuterprozesses 1 Stunde 40 Minuten (vom Klarlaufen der Würze in der Pfanne). — Das Läuterbild der Nachwürzen wurde in der Weise kontrolliert, daß in gleichmäßigen Zwischenräumen Proben aus dem Läutergrand genommen wurden unter gleichzeitiger Bestimmung der Temperatur der Würze im Grand.

Abläuterungszeit der Nachwürzen: 60 Minuten.

1. Probe	18,4	Proz. Ball.	69° R.
2. „	18,1	„ „	70° R.
3. „	13,4	„ „	68° R.
4. „	10,5	„ „	68° R.
5. „	7,8	„ „	67° R.
6. „	4,8	„ „	65° R.
7. „	2,5	„ „	64° R.
8. „	1,1	„ „	62° R.
9. „	0,6	„ „	62° R.
10. „	0,35	„ „	62° R.

Letztes Glattwasser	0,35 Proz. Ball.
Durchschnittsprobe der gut abgelaufenen Probe ausgepreßt	0,50 „ „
Nach dem Abläutern in der Pfanne	135 hl

Ausgeschlagen wurden: 121,6 hl mit 10,6 Proz. Ball. (pykn. bestimmt).

Praxisausbeute: 71,74 Proz. (nach neuen Holznertabellen)
69,34 „ (nach alten Holznertabellen).

Laboratoriumsausbeute: Feinschrot 72,01 Proz. (6,7 Proz. Wasser)
Grobschrot 70,58 „ (6,7 „ „).

Der Gesamtverlust an Ausbeute betrug 1. in der Praxis:

Verlust durch Unaufgeschlossenes in den Trebern	0,43 Proz.
Verlust durch das Glattwasser in den Trebern .	0,40 „
	0,83 Proz.

2. Im Feinschrot des Laboratoriums:
Verlust durch Unaufgeschlossenes in den Trebern 0,4 Proz.

Nach ferneren Versuchen tritt eine Steigerung des Extraktes von den Spelzen zum Mehl ein. Durch das Kochen wird nur der Grobgrieß des schlechter gelösten hellen Malzes im Extrakt nicht unwesentlich erhöht, dagegen ist die Zunahme bei dem gut gelösten dunklen Malz sehr unerheblich. Spelzen, Feingrieß und Mehl verhalten sich entweder vollständig oder nahezu indifferent. Es werden damit die Bühlerschen Resultate bestätigt. Es dürfte deshalb bei dem Kubessa-Verfahren die Unterlassung des Kochens der Spelzen und des Mehles keinen Einfluß auf die Ausbeute haben. Dagegen ist die sorgfältige Ausscheidung und besondere Behandlung des Grießes vor und während des Kochens im Maischkessel, der neben Feingrieß auch den für die Ausbeute so wichtigen Grobgrieß enthält, namentlich bei nicht einwandfrei gelösten Malzen unleugbar von einem gewissen Vorteil. Allerdings wird man auf eine gewisse Länge des Maischprozesses dann nicht verzichten dürfen. — Die Beantwortung der Frage, wie weit eine weitere Zerkleinerung der Spelzen und Grieße die Ausbeute noch erhöhen würde, hat ergeben, daß gegenüber dem Kochen eigentlich nur beim Grobgrieß und auch nur wieder besonders bei dem schlechter gelösten Malz eine kleine Zunahme des Extraktes stattfindet. Auch diese Beobachtung stimmt mit der Bühlerschen überein. Es würde deshalb von gewissem, wenn auch geringem Vorteil sein, wenn der Grobgrieß nach Möglichkeit gegenüber dem Feingrieß verschwindet. Die Zerkleinerung braucht nicht bis zum Mehl getrieben zu werden, auch der Feingrieß ist zur völligen Extraktbildung aufgeschlossen.

Schnellabläuterverfahren und Dampfkochung bespricht Pankrath (Z. Brauw. 1907, 198). Darnach kann bei Dampfkochung die schnelle Läuterarbeit eher Schaden als Nutzen bringen.

Maischefilter verwirft C. Bleisch (Z. Brauw. 1907, 186). Er empfiehlt den Läuterprozeß mit einem wassergeheizten Boden, dessen Temperatur auf 86 bis 90° gehalten wird, so daß die Nachschwänzen am Läutergrand mit etwa 73° laufen. Die Würze hat dann vollständig Zeit zur Nachverzuckerung im Läuterbottich. Es braucht die Temperatur des Anschwänzwassers durchaus nicht über das normale hinauszugehen, weil in einem gedeckten Bottich der Temperaturverlust des Anschwänzwassers ein ganz geringer ist. Als wichtig erscheint es, daß

nach dem Abmaischen im Läuterbottich der Aufhacker noch einige Male herumläuft, damit die Treber sich recht gleichmäßig verteilen, was im Interesse einer gleichmäßigen Auslaugung notwendig erscheint. Der Läuterprozeß muß ununterbrochen unter Anschwänzen auf dem Würzespiegel durchgeführt werden unter zeitweiser gleichmäßiger Lockerung der Treber mit einem Pflugapparat. — Auf diese Weise dürfte es dann gelingen, die Läuterzeit auf 2 höchstens $2^{1}/_{4}$ Stdn. herunterzubringen ohne die hohen Temperaturen des Schmitzverfahrens. Der Mehlgehalt kann dann ohne Schaden bis auf 40 Proz. und vielleicht noch etwas mehr erhöht werden und der Verlust durch unaufgeschlossenen Extrakt in den Trebern auf ein Minimum reduziert werden. Ein wesentliches Weitertreiben des Schrotes über 40 Proz. Mehlgehalt erscheint im Interesse der Ausbeute für überflüssig auch bei schlecht gelösten Malzen, wenn nur der Zusammensetzung des Schrotes die nötige Aufmerksamkeit geschenkt wird.

Den Einfluß des Malzes auf die Menge und Art der Trubausscheidungen untersuchte Behrend (W. Brauer. 1907, 237). Darnach können die Trubausscheidungen bedeutende Mengen von Würzebestandteilen zurückhalten.

Das Läuterverfahren von A. Hellwig (J. 1906, 344) bewährt sich nach C. Bleisch (Z. Brauw. 1907, 6 u. 149). Die Auflockerungseinrichtung besteht aus einem sich sehr langsam und fortwährend bewegenden Apparat, der mit Messern ausgerüstet ist, und der die Treberschicht im wesentlichen nur in wagrechter Richtung in ihrer Lage ändert, die lotrechten Schichten dagegen möglichst wenig miteinander vermischt. Der Messerapparat wird während des Läuterprozesses der Nachwürzen allmählich gesenkt bis zu einer gewissen Tiefe, so daß die unteren Schichten bis auf eine nicht zu reichlich bemessene Höhe in Ruhe bleiben. — Ein Versuch mit 1750 k dunklem Malz ergab z. B.:

Zusammensetzung des Schrotes:

Spelzen	9,7 Proz.
Grieß	51 Proz.
Mehl	39,3 Proz.

Ausgeschlagen 103,25 hl mit 11,74 Proz. (pykn. best).
Ausbeute nach den neuen Holznertabellen . . . . 70,01 Proz.
Feinschrotausbeute im Laboratorium (mit Betriebswasser ausgeführt) 71,04 Proz.
Gesamtabläuterungszeit 2 Stunden 52 Minuten.
Durchschnittliche Temperatur der Würzen am Läutergrand gemessen 72 bis 74°.
Das Glattwasser an den Wechseln lief am Schluß des Sudes mit 0,8 Proz. Ball.
Das Glattwasser, aus den Trebern ausgepreßt, wog durchschnittlich (am Austreberapparat gezogen) 0,7 Proz. Ball.
Die Differenz zwischen dem Glattwasser an den Wechseln und aus den Trebern + 0,1 Proz. Ball.

Der Verlust durch das Glattwasser in den Trebern betrug	0,6 Proz.	auf Ausbeute gerechnet.
Der Verlust durch die Stärke in den Trebern, in Extrakt ausgedrückt, betrug	0,54 „	
Gesamtverlust	1,14 Proz.	

Daraus ergibt sich, daß die Resultate sich nicht mehr weit von denjenigen des Maischefilters entfernen, teilweise sogar dieselben erreichen, sowohl in Ausbeute wie in Abläuterungszeit. Wird im Maischefilter auf Ausbeute gearbeitet, so geht die Läuterzeit im allgemeinen auch nicht unter $2^1/_2$ Stunden herunter, bei dunklem Malz kann sie sogar etwas länger dauern Die Auslaugung ist in kurzer Zeit eine sehr gute, denn der Durchschnitt des ausgepreßten aus den Trebern wiegt weniger als das Durchschnittsglattwasser an den Wechseln am Schluß des Sudes, was als idealer Zustand bezeichnet werden muß. Dementsprechend nähert sich auch, da die Gußführung eine normale war, die Ausbeute bis unter 1 Proz. der Feinschrotausbeute des Laboratoriums. Die Gesamtverluste bei den Suden bewegen sich zwischen 0,74 bis 1,14 Proz., im Mittel 0,94 Proz. Das ist gewiß ein zufriedenstellendes Resultat.

Das Hellwigsche Schnellläuterungsverfahren lobten auch Bergdolt (Z. Brauw. 1907, 46) und J. Wild (W. Brauer. 1907, 605).

Beschleunigtes Abläutern. Nach N. Minuth (Z. Brauw. 1907, 209) sind dafür erforderlich: 1. Läuterbottich mit den ganzen Bottichinhalt wirklich gleichmäßig bearbeitender Aufhackvorrichtung und Anschwänzer, welcher Wasser über den Bottich wirklich gleichmäßig verteilt. — 2. Läuterbottich mit derart geformtem festen Boden, daß zwischen ihm und dem Läuterboden überall die gleichen Geschwindigkeitsverhältnisse der abgehenden Flüssigkeit bestehen. — 3. Gleichmäßige Verteilung der Treber und des Nachspülwassers vor Beginn des Abläuterns und gleichmäßige Verteilung der zurückgepumpten trüben Vorderwürze über den Bottich. — 4. Vermeidung einer Abkühlung der Oberfläche des Bottichinhaltes, bei sonst gut eingekleideten und geschützten Bottichen. — 5. Abläutern ohne Unterbrechung. — 6. Gleichmäßiges Niedergehenlassen der Flüssigkeit im Bottich in allen horizontalen Schichten mit solchen Geschwindigkeiten, daß sich nur die direkt über dem Läuterboden liegenden Schichten auslaugen.

Die Stickstofffrage in der Brauerei untersuchte H. J. Brown (J. Instit. Brewing 1907, 394; W. Brauw. 1907, 594). Im Gerstenkorn gehen zwei Prozesse vor sich, einerseits ein beständiger Abbau der Stickstoffsubstanzen in weniger komplexe Körper, ein Prozeß, der sich im Endosperm abspielt, und andererseits ein Aufbau dieser einfachen Körper zu neuen Komplexen, ein Prozeß, der sich in den Geweben des wachsenden Keimlings abspielt. Die schließlichen und relativ einfachen Produkte des Abbaues diffundieren durch die angrenzende Membran des Skutellums und bilden den Ausgangspunkt für die aufbauenden Vorgänge. — Etwa die Hälfte der Stickstoffsubstanzen kommt im Embryo des Malzes vor und bildet die Aufbauprodukte des Keimprozesses. Das erklärt die Tatsache, daß die Bedingungen, die auf ein „Forcieren" des Wachstums der vegetativen Teile des Kornes hinauslaufen, gerade diejenigen sind, die eine Zunahme der dauernd löslichen Stickstoffkörper

zur Folge haben. — Der zu den Gärungsversuchen verwendete Malzauszug wurde in allen Fällen so hergestellt, daß 25 g feingemahlenes Malz mit 100 cc kaltem Wasser digeriert wurden; das Gemisch stand über Nacht, wurde dann filtriert und das Filtrat schließlich 3 Stunden auf 100° erhitzt zur Koagulation. Ein derartiger Auszug enthält ungefähr 0,1 g Stickstoff in 100 cc, was etwa die Konzentration des „nicht koagulierbaren Stickstoffs" einer reinen Brauerei-Malzwürze von mittlerem spezifischem Gewicht darstellt. Das spezifische Gewicht eines solchen Malzauszuges ist etwa 1,018. — Es wurde nun soviel Zucker zugesetzt, daß das spez. Gew. auf 1,055 stieg, dann 1 g Hefe auf 100 cc. Als die Gärung zu Ende war, enthielt der Malzauszug 4 bis 5 Proz. Alkohol und Stickstoff im Malzauszug:

Vor der Gärung	0,08 400 g in 100 cc
Nach der Gärung	0,04 116 g in 100 cc
Durch die Hefe assimilierter Stickstoff	0,04 284 g in 100 cc.

Der durch die Hefe assimilierte Stickstoff beträgt also 51 Proz. des ursprünglich im Malzauszug vorhandenen Stickstoffs. — Die Flüssigkeit wurde nun filtriert, der Alkohol verdampft, und das Filtrat wieder mit Zucker und Hefe versetzt, nochmals vergoren; dieses wurde dann wiederholt. Der Gesamtverlust an Stickstoff betrug:

	auf 100 cc ursprünglichen Malzauszuges	Prozent des ursprünglichen Stickstoffs des Auszugs
Stickstoffverbrauch bei der ersten Gärung . .	0,04284 g	51,0
Stickstoffverbrauch bei der zweiten Gärung . .	0,00630	7,5
Stcikstoffverbrauch bei der dritten Gärung . .	0,00142	1,7
Gesamtstickstoffverbrauch	0,05056	60,2
Stickstoffgehalt des Malzauszugs	0,08400	100,0
Es wurde also Stickstoff assimiliert durch die Hefe	60,2 Proz.	
Nicht assimiliert	39,8 „	

Es wurden nun Brauereiwürzen im Laboratorium mit 0,1 g Hefe unter den gleichen Lüftungsbedingungen vergoren wie früher; bei den zweiten und den darauf folgenden Gärungen wurde nach dem Verjagen des Alkohols das spezifische Gewicht durch Zugabe von Rohrzucker auf 1,055 gebracht. Nachstehend das Beispiel mit einer gekochten und gehopften Würze vom spezifischen Gewicht 1,0545 und einem Gesamtstickstoffgehalt von 0,09086 g in 100 cc. Die Resultate beziehen sich alle auf diese ursprüngliche Konzentration des Stickstoffs.

Stickstoff, herausgenommen aus Malzwürze durch aufeinander folgende Gärungen.

	in 100 cc	Prozent des ursprünglichen Stickstoffs der Würze
Stickstoffverlust bei der ersten Gärung . . .	0,03698 g	40,7
Stickstoffverlust bei der zweiten Gärung . . .	0,00781	8,6
Stickstoffverlust bei der dritten Gärung . . .	0,00481	5,3
Gesamtstickstoffverlust.	0,04960 g	54,6
Stickstoff der ursprünglichen Würze	0,08400	100,0
Es wurden also im Ganzen Stickstoff assimiliert	54,6 Proz.	
Nicht assimiliert.	45,4 „	

Bezeichnet man den in der ersten Gärung verschwundenen Stickstoff als „leicht assimilierbaren“ Stickstoff, so ergibt der Vergleich dieser Ergebnisse mit denen bei der Vergärung der Malzauszüge erhaltenen, daß sowohl der Gesamt- als auch der „leicht assimilierbare Stickstoff“ in etwas geringerer Menge in der Würze enthalten ist als im Kaltwasserauszug. — Bei Versuchen mit Würzen, welche bei verschiedenen Temperaturen hergestellt waren, wurden von der Hefe folgende Stickstoffmengen verbraucht, wobei der ursprünglich vorhandene Stickstoff = 100 gesetzt ist:

	Maischen hergestellt bei			
	15,5°	45°	65,5°	71°
Stickstoff, entfernt bei der ersten Gärung . .	50,7	51,5	46,0	40,8
Stickstoff, entfernt bei der zweiten Gärung . .	9,8	9,8	9,4	6,4
Entfernter Gesamtstickstoff	60,5	61,3	55,4	47,2

Weitere Versuche ergaben, daß der Grad des Wachstums der Hefe im Bier die Resultate mehrerer Ursachen sein muß, von denen jede, je nach ihrem Verhältnis zu den anderen, die Hauptrolle bei der Unterdrückung des Hefenwachstums spielen kann. Faktoren, die hier in Frage kommen, sind: 1. Der Grad der Lüftung des Bieres. 2. Der Gehalt des Bieres an leicht assimilierbarem Stickstoff, der seinerseits wieder abhängig ist a) von der ursprünglichen Konzentration des assimilierbaren Stickstoffs der Würze und b) von der Menge dieses Stickstoffs, die durch die Hefe während der Hauptgärung herausgenommen wurde. — 3. Der Gehalt des Bieres an vergärbarem Zucker. — 4. Der Alkoholgehalt des Bieres, der bei Mengen über 4 bis 4,5 Proz. zu einem wichtigen Faktor wird. — Mit am wichtigsten von diesen vier Faktoren ist die Menge des im Bier verbliebenen Stickstoffs, es ist jedoch unmöglich, für diesen eine

bestimmte Grenze festzusetzen, ohne alle anderen Faktoren mit in Betracht zu ziehen. So kann z. B. eine Menge von leicht assimilierbarem Stickstoff, die in einem gut vergorenen Bier ganz ungefährlich ist, in einem Bier mit noch vergärbarer Substanz die zulässige Grenze überschreiten. Andererseits verträgt ein starkes Ale mit 8 bis 9 Proz. Alkohol eine Menge leicht verdaulichen Stickstoffs, die in einem Bier mit 4 Proz. Schaden anrichten würde. — Die Hefennachvermehrung kann in zwei Kategorien eingeteilt werden. In erster Linie hat man es mit einer normalen Hefentrübung im Bier zu tun, entstanden durch erneutes Sprossen und Vermehren der primären Hefe. Diese Krankheit des Bieres kann in verschiedenen Stärkegraden auftreten; einmal ist sie mit starken Anzeichen von Gärung verbunden, ein anderes Mal nicht. Während sich die Hefe im Wachsen befindet, ist das Bier mehr oder weniger trüb; tritt jedoch rechtzeitig einer der die Hefenvermehrung hemmenden Einflüsse in Kraft, so klärt sich das Bier im allgemeinen wieder von selbst oder läßt sich klären, wenn auch der Hefenbodensatz seine Nachteile hat. — Die zweite Art der Hefentrübung tritt zumeist später auf und ist durch die Entwickelung sekundärer oder wilder Hefen verursacht, die in keinem genetischen Zusammenhang stehen mit der primären Hefe, sondern anderen Spezies der Saccharomyceten angehören, die entweder bereits in der Anstellhefe vorhanden waren oder aus irgend einer Verunreinigung während des Brauprozesses herrühren. — Die Zellen dieser sekundären Hefen haben, insbesondere während ihrer Vermehrung, ein niedrigeres spezifisches Gewicht als die normale Bierhefe; sie bleiben infolgedessen und infolge ihrer geringeren Größe im Bier länger schweben und können durch Schönungsmittel nur unvollkommen niedergeschlagen werden. — Versuche ergaben, daß der Charakter der Trübungshefen im Bier von dem Typus des Reststickstoffs wenig beeinflußt wird. Der Entwickelungsgrad der Hefen bei Hefetrübungen wird beeinflußt durch die Menge des assimilierbaren Stickstoffs, die besondere Form jedoch, die das Wachstum der Hefe annimmt, hängt in der Hauptsache von anderen Faktoren ab, z. B. von der Natur der im Bier verbliebenen Kohlenhydrate, dem Infektionsgrad der Hefen oder Würzen und vielleicht auch von dem verschiedenen Verhalten der einzelnen Hefen gegen die hemmende Wirkung des Alkohols. — Kein Punkt in der Stickstofffrage verdient mehr Aufmerksamkeit als die Frage des „assimilierbaren Stickstoffs“ der Biere, und von der passenden Regelung der Menge dieses assimilierbaren Stickstoffs hängt in weitgehendem Maße die Haltbarkeit der Biere, d. h. ihre Widerstandsfähigkeit gegen Hefen verschiedener Art ab.

Anstellverfahren für die Gewinnung von Würzehefe von J. T. Board (D. R. P. Nr. 180338) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Gärung in drei gesonderten Stadien vorgenommen wird, indem zunächst eine geringe Menge in bekannter Weise gesäuerter Dickmaische vollständig vergoren, die dabei erzeugte Hefe in bekannter Weise abgeschieden, einer größeren Menge Klarwürze als Anstellgut zugesetzt

und diese Würze nach teilweiser Vergärung mit der ganzen zu verarbeitenden Würzemenge vermischt wird.

Gärbehälter aus Metall, insbesondere für die Brauerei, von C. Bergsten (D. R. P. Nr. 183 563), ist dadurch gekennzeichnet, daß der Innenmantel des Behälters aus Aluminiumblech oder einer Aluminiumlegierung und der Außenmantel aus anderem Metall besteht und daß zugleich beide Mäntel durch Hartgummi, Asphalt oder andere die Elektrizität nicht leitende Stoffe isoliert sind.

Verfahren zum kontinuierlichen Vergären von Flüssigkeiten in miteinander kommunizierenden Behältern von L. A. van Rijn (D. R. P. Nr. 180 993) ist dadurch gekennzeichnet, daß die durch die miteinander kommunzierenden Behälter strömenden Flüssigkeiten zwecks Vermeidung des Ansammelns toter Hefenzellen oder anderer schädlicher Organismen in allen ihren Teilen mittels Rührvorrichtungen, die den Boden und die Wände der Behälter abstreichen, in gleichförmiger Bewegung gehalten werden.

Herstellung säuerlich schmeckender Biere von O. Francke (D. R. P. Nr. 180 726). Bekanntlich werden säuerlich schmeckende Biere, z. B. das Berliner Weißbier, die Leipziger Gose, das Lichtenhainer Bier und andere in der Weise hergestellt, daß die Würze mit einer Hefe vergoren wird, die neben dem Saccharomyces cerevisiae oder einer sonstigen geeigneten Hefeart Säure bildende Bakterien enthält, insbesondere Milchsäurebakterien. Dieses Verfahren hat aber den Nachteil, daß man keine Reinzucht verwenden kann, vielmehr auf eine Anstellhefe angewiesen ist, wie sie der Betrieb liefert oder wie sie die Erfahrung auf geeignete, auf einer langen Übung beruhende Weise hat herstellen lehren. Es ist infolgedessen die Führung einer reinen Gärung schwierig und die Eigenschaft und der Säuregehalt des fertigen Bieres nicht mit Sicherheit vorher zu bestimmen. — Das neue Verfahren beruht nun darauf, daß die Säuerung des Bieres von der eigentlichen Vergärung mit Hefe getrennt und jeder dieser Vorgänge für sich durchgeführt wird, was in der Weise geschieht, daß beim Brauen, etwa beim Maischen oder nach dem Abläutern der fertigen Würze die erforderliche Menge von Säure dadurch erzielt wird, daß Säure, z. B. Milchsäure erzeugende Bakterien beliebiger Art zugesetzt werden. Nachdem die Maische oder Würze den gewünschten, durch Geschmack ohne weiteres erkennbaren Säuregehalt angenommen haben, was in kürzester Zeit geschieht, werden sie durch Erhitzen sterilisiert, wodurch die weitere Säurebildung unterbrochen wird. Die Würze kann dann in üblicher Weise nach jedem beliebigen Verfahren vergoren werden. — F. Schönfeld (W. Brauer. 1907, 624) bespricht das Verfahren günstig.

Gärverfahren für Bier, wobei keimfreie Luft während des ersten Teiles der Gärung von unten in die in geschlossenen Gärbottichen befindliche Flüssigkeit eingeführt wird, von Pfaudler Co. (D. R. P. Nr. 188 184), ist dadurch gekennzeichnet, daß gegen Schluß der Gärung die über der Flüssigkeit lagernde und sich weiterhin entbindende Kohlen-

säure durch dicht oberhalb des Flüssigkeitsspiegels befindliche Löcher unmittelbar dadurch nach außen gedrückt wird, daß man oberhalb der Flüssigkeit keimfreie Luft unter einem Druck einströmen läßt, der eben nur ausreicht, um durch die Löcher einen beständig nach außen gerichteten Luft- und Kohlensäurestrom zu senden, wodurch einerseits der Schluß der Gärung unter einer keimfreien Luftschicht, bei Ausschluß des Eindringens von Kleinwesen, und andererseits unter den Druckbedingungen erfolgt, die eine rasche Beendigung der Gärung und eine rasche Klärung der vergorenen Flüssigkeit sichern.

Spundverschlüsse von H. Barczewski (D. R. P. Nr. 182 150 u. 186 968) und G. Hezler (D. R. P. Nr. 183 901).

Verfahren zum Filtrieren von Bier und ähnlichen alkoholhaltigen Flüssigkeiten von L. Bessler (D. R. P. Nr. 185 739) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeiten durch Schichten von Metall in fein verteiltem Zustande, wie Späne, Hackmetall, Filz u. dgl. hindurchgeleitet werden.

Sterilisierbares Gefäß zur Aufnahme größerer Flüssigkeitsmengen, insbesondere von Bier, bestehend aus einer äußeren Schale, einem gläsernen Einsatz und einer verbindenden Cementschicht, von L. Nathan (D. R. P. Nr. 187 026), ist dadurch gekennzeichnet, daß der gläserne Einsatz aus mehreren auf- und nebeneinander gestellten gebogenen Glasplatten gebildet und durch eine eingegossene Zwischenlage aus Cement mit einer äußeren, in gleicher Weise gebogenen, zweckmäßig aus Eisen bestehenden Schale verbunden ist.

Einrichtung zum Pasteurisieren von vergorenen Flüssigkeiten, insbesondere von Bier, im Transportfaß von H. Gronwald (D. R. P. Nr. 177 203).

Flaschenpasteurisierapparat mit beweglichen, mit durchlöchertem Boden ausgestatteten Wagenkörben von A. Pindstofte (D. R. P. Nr. 179 587 u. 190133) ist dadurch gekennzeichnet, daß die in einem Abstand aufeinander folgenden Körbe mit Wänden versehen sind, die sich in der Bewegungsrichtung abwechselnd von wenig unterhalb der Oberfläche des Wasserbades bis zum Boden desselben und von den etwas über dem Boden des Wasserbades liegenden Böden der Körbe bis über die Oberfläche des Wasserbades erstrecken, so daß das Wasser bei der horizontalen Bewegung der Körbe dieser Bewegung entgegengesetzt, und zwar in der Weise strömen muß, daß es von oben nach unten durch jeden Korb hindurchsinkt, zwischen je zwei Körben wieder aufsteigt und dann jedesmal in den nächsten Korb übertritt.

Vorrichtung zum Pasteurisieren von Flüssigkeiten in geschlossenen Gefäßen, z. B. von Bier oder Wein in Flaschen, innerhalb eines Wasserbades, dessen Inhalt durch eine Umlaufleitung zirkuliert, von E. Poetko (D. R. P. Nr. 180 924).

Pasteurisierapparat für in Flaschen befindliche Getränke, besonders Bier, in welchem die Flaschen mittels einer Transportvorrichtung in Zickzackform durch die von kammartig ineinandergreifenden

Wänden gebildeten Zellen eines Wasserbades mit Zonen verschiedener Temperatur geführt werden, von Th. Martinsen (D. R. P. Nr. 190132), ist dadurch gekennzeichnet, daß in diesen Zonen ein der Temperatur entsprechender Druck dadurch erhalten wird, daß das Bad in den auf- und abgehenden Zügen eines röhrenförmigen Kanals zwischen Luftsäulen eingeschlossen ist, derart, daß sich die Druckhöhen der Wassersäulen vom Eingangs- und Ausgangspunkt der Flaschen bis zur Mitte des Apparates (Punkt der höchsten Temperatur) addieren, und zwar unter Vermittelung der Luftsäulen als Überführungsglied zwischen dem unteren Wasserspiegel einer Wassersäule und dem oberen Wasserspiegel der nächsten Wassersäule.

Verfahren zum Pasteurisieren von gashaltigen Flüssigkeiten in geschlossenen Gefäßen von Hoffmann, Schwarz & Cp. (D. R. P. Nr. 182 149) ist dadurch gekennzeichnet, daß an den das Verschlußorgan enthaltenden Hals der Gefäße ein oben direkt oder indirekt geschlossenes Rohr luft- und gasdicht befestigt wird, in dem sich das genannte Verschlußorgan, z. B. ein Kork, nach Art eines Pumpenkolbens luftdicht auf- und niederbewegen kann, so daß beim Erhitzen der Gefäße durch den Innendruck das Verschlußorgan aufwärts, beim Erkalten dagegen durch das über dem Verschlußorgan eingeschlossene Luftpolster wieder abwärts in den Hals des Gefäßes gedrückt wird.

Verfahren zur Nachprüfung pasteurisierter Flüssigkeit von F. Schmidt (D. R. P. Nr. 182861 u. 183802) ist dadurch gekennzeichnet, daß außer der Hauptmenge der Flüssigkeit, die zu pasteurisieren ist, eine den Inhalt des Hauptgefäßes übersteigende kleine Zusatzmenge der gleichen Flüssigkeit innerhalb des mit dem Hauptgefäß kommunizierenden Expansionsgefäßes, also in unmittelbarer Verbindung mit der Hauptmenge pasteurisiert und nach beendetem Pasteurisieren unter Luftabschluß von der Hauptmenge getrennt wird, so daß die Zusatzmenge als Untersuchungsobjekt geeignet ist.

Verfahren zum Pasteurisieren von Bier und anderen gashaltigen Flüssigkeiten von F. Knipping (D. R. P. Nr. 182860) ist dadurch gekennzeichnet, daß die mit Bier o. dgl. gefüllten Gefäße mit einem Übersteiggefäß versehen und während des Pasteurisierens unverschlossen in einem dichten Behälter unter Gasdruck, insbesondere Kohlensäuredruck gesetzt werden, so daß innerhalb und außerhalb der Gefäße der gleiche Druck einer und derselben Gasart herrscht und ein Bruch der Gefäße sowie ein Gasverlust in den Getränken vermieden werden.

Die Erniedrigung des Endvergärungsgrades untersuchte F. Cerny (Österr. Brauerztg. 1907 Nr. 1 u. 2). Darnach ist das Springmaischverfahren ein verläßliches Mittel zur Erniedrigung des Endvergärungsgrades, aber es bietet noch keine Garantie für eine tadellose Bierqualität. Im allgemeinen spielt das Malz bez. die Gerste, dessen Eigenschaften durch das Maischverfahren paralysiert werden sollen, die entscheidende Rolle. — Ferner wurde helles Malz bei gewöhnlicher

Temperatur eingeteigt und auf 45° (36° R.) zugebrüht wurde. Die 1. Maische wurde auf 3mal in die Pfanne abgelassen. Der erste Teil bedeckte bloß die Dampfrohre und wurde rasch auf 78° erhitzt. Durch den zweiten Teil wurde die Temperatur auf 74 bis 75° herabgedrückt und sofort wieder auf 78° getrieben, durch den dritten Teil sank die Temperatur wieder auf 75°. In kürzerer Zeit war dieselbe wieder auf 77°, wurde hier etwa $^1/_2$ Stunde gehalten, dann rasch zum Kochen gebracht und schon nach 5 Min. auf den Bottich gepumpt. Nach Aufpumpen der Gesamtmaische stieg die Temperatur auf 70°. Die 2. Maische wurde auf einmal in die Pfanne gelassen, auf 77° erhitzt und nach $^1/_4$-stündigem Aushalten zum Kochen gebracht. Nach 5 Min. wurde auf den Bottich gepumpt und mit 77 bis 78° abgemaischt. Die Verzuckerung im Maischbottich war keine vollkommene, jedoch wurde bereits nach kurzer Rast auf dem Läuterbottich dieselbe erreicht. Der weitere Sudverlauf und die Abläuterung war wie beim gewöhnlichen Verfahren günstig, die Gärung hatte einen normalen Verlauf. Die Abschwächung des Endvergärungsgrades ist aus folgender Tabelle ersichtlich:

	Gewöhnliches Verfahren auf zwei Maischen	Beschleunigtes Aufsteigen in höhere Temperaturen
1.	77,75 Proz.	73,02 Proz.
2.	76,31 „	71,53 „
3.	76,34 „	72,72 „
4.	74,18 „	68,44 „

Ein Versuch dieser beschleunigten Arbeitsweise mit einem dunklen Malze führte zu weniger günstigen Resultaten. Die Verzuckerung war eine so unvollkommene, daß man die Rast auf dem Läuterbottiche auf eine volle Stunde ausdehnen mußte. Auch die Gärung wies auf eine abweichende Würzezusammensetzung hin. — C. Bleisch (Z. Brauw. 1907, 175) macht Bemerkungen dazu.

Malzmehl als Mittel zur Erhöhung des Vergärungsgrades bespricht F. Cerny (Z. Bierbr. 1907, 203). Er empfiehlt dort, wo in hartnäckigen Fällen der Malzmehlzusatz als unumgänglich notwendig erscheint, bloß kleine Mengen anzuwenden, weil die vielfach bekannten schädlichen Folgen der Malzmehlanwendung hauptsächlich auf die zu große Dosierung nach den alten, nicht kontrollierten Vorschriften zurückzuführen sind.

Sarcinen, welche Bierkrankheiten verursachen, bespricht O. Miskovsley (Z. Brauw. 1907, 81).

Den Nachweis von Sarcinen beschreibt ausführlich W. Bettges (W. Brauer. 1907, 149), — O. Fürnrohr (Z. Brauw. 1907, 169) die Infektion durch Transportfässer.

Chinesenbier wird nach Angabe eines Berichterstatters, welcher in der Mandschurei eine Brauerei betreibt, aus einer dem Reis ähnlichen Getreideart, „Nomi“ genannt, hergestellt, jedoch auch Hirse verwendet;

die Hirse wird einen Tag vor dem Brauen in warmem Wasser eingeweicht und dann 5- bis 6mal gewaschen. Hierauf wird sie in einem Kessel eingemaischt (1 Teil Hirse und 5 Teile Wasser) und solange gekocht, bis sich eine dunkelbraune Masse gebildet hat. Diese wird auf einem hölzernen Kühlschiff bei 10 bis 20° abgekühlt und unfiltriert in den Gärbottich gebracht. Die Gärung dauert 7 bis 8 Tage und gilt als abgeschlossen, wenn sich die Hefe am Boden abgesetzt hat. Die vergorene Maische wird durch seidene Säcke filtriert. Das so gewonnene Bierextrakt vermischt man, um es trinkbar zu machen, mit rohem Wasser. Das unverdünnte Extrakt kann jahrelang aufbewahrt werden. Die Hefe wird aus gequetschtem ungemälztem Weizen hergestellt, aus welchem man eine Art Bäckerteig bereitet. Die ziegelartigen gepreßten Brote werden in einem vor Zugluft möglichst geschützten Raume auf Bretter gelegt und machen hier einen Gärungsprozeß durch. Sie werden als gar betrachtet, wenn sie innen eine gelblich-braune Färbung angenommen haben. Schließlich werden sie an der Sonne getrocknet. Vor dem Zusatz der Hefe zum Gebräu zerschlägt man die Brote in kleine Stücke, röstet sie in einem Kessel und mahlt sie. Nach Aussage der Chinesen werden auf einem Zentner Maische etwa 3 Pfund Hefe gegeben. — Bei der mikroskopischen Untersuchung fanden sich in der Hefe zahlreiche hefeähnliche Gebilde, welche jedoch tot waren. In Würze und Würzegelatine entwickelten sich nur Penicillium und Mucor. Wahrscheinlich waren die Hefezellen erst während der langen Zeit, bis die Probe zur Untersuchung kam, abgestorben. Das gleichzeitig untersuchte Bier besaß einen wirklichen Vergärungsgrad von 83,8 Proz. und einen Alkoholgehalt von 10,9 Proz. Die Gesamtsäure als Milchsäure berechnet betrug 0,73 Proz. Das Bier enthielt noch wirksame Diastase, die, wie der Versuch ergab, auf die Hefe zurückzuführen ist. Die Gärung geht also bei gleichzeitiger Anwesenheit von Diastase und Hefe vor sich. Der Geschmack des Bieres war stark sauer und höchst widerlich rauchig. (12. Jahresb. d. Lehranst. f. Brauerei, München.)

Bieruntersuchungen aus dem analytischen Laboratorium der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin bespricht H. Keil (W. Brauer. 1907, 279). Zum Nachweis, ob die Biere pasteurisiert gewesen sind oder nicht, wurden vom Reinzuchtlaboratorium folgende Versuche ausgeführt: siehe Tabelle S. 355.

Es wurde geprüft, ob das in dem Biere vorhandene Invertin geschwächt bez. abgetötet war. Das Invertin wird bei Temperaturen von 50 bis 55° nicht abgetötet, wohl aber in seiner Wirkung geschwächt. Es wurde nun einmal 25 cc ungekochtes Bier mit 25 cc Rohrzuckerlösung 60 Minuten bei 55° digeriert, eine gleiche Probe von 25 cc des Bieres wurde zur Zerstörung des Invertins aufgekocht und mit derselben Rohrzuckerlösung versetzt. Der gebildete Invertzucker wurde als Kupfer zur Wägung gebracht. Findet sich nun in der gekochten Probe eine geringere Menge an reduzierenden Zuckerarten als in der ungekochten Vergleichsprobe, so ist der Beweis für die Anwesenheit des Invertins in

Lfde. Nummer	Farbe	Saccharometer-anzeige	Extrakt	Alkohol	Stammwürze	Vergärung scheinbar	Vergärung wirklich	Endvergoren bis	Stickstoff	Protein	Asche	Säure	Kohlehydrate	Kohlensäuregehalt	Schaumhaltigkeit	Geruch	Geschmack
		Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.				
1	licht	2,72	4,28	3,39	10,89	75,0	60,1	2,6	0,047	0,290	0,144	0,620	3,78	gut	befriedigend	rein	rein, weinig, mild, angenehm bitter, pilsnerartig
2	„	3,71	5,46	3,70	12,61	70,6	56,7	3,5	0,049	0,307	0,166	0,083	4,90	genügend	genügend	„	weniger gut als 1, nicht so mild, schwacher Beigeschmack, 3 und 4 leer
3	„	2,04	4,06	4,41	12,58	83,8	67,7	endvergoren	0,055	0,346	0,176	0,075	3,46	„	„	„	
4	„	2,20	4,09	4,15	12,12	81,9	66,3	„	0,089	0,562	0,200	0,075	3,25	gut	gut	„	
5	gelb	2,77	4,48	3,69	11,64	76,2	61,5	„	0,048	0,300	0,137	0,074	3,97	„	„	„	rein, aber zu wenig hopfig
6	rötlich	3,11	4,58	3,17	10,76	71,1	57,4	„	0,074	0,473	0,153	0,097	3,86	mäßig	mäßig	nicht rein	nicht rein, kratzig bitter
7	gelb	2,22	3,97	3,88	11,51	80,7	65,5	„	0,043	0,272	0,088	0,080	3,53	genügend	genügend	rein	ähnlich 2—4, aber nicht so gut
8	licht	0,83	3,01	4,86	12,40	93,8	75,7	„	0,029	0,146	0,130	0,092	2,64	„	„	blumig kräuterartig	blumig, esterartig, leer
9	hellgelb	0,51	3,04	5,77	14,09	96,4	78,4	„	0,069	0,431	0,254	0,112	2,24	gut	„	nicht rein	unangenehm bitter, stark hervortretender Pasteurisiergeschmack, leer
10	goldgelb	0,76	3,26	5,60	13,99	94,6	76,7	„	0,066	0,413	0,200	0,171	2,42	mäßig	mäßig	„	nicht rein, auffallend bitter, leer
11	„	2,29	4,29	4,42	12,82	82,1	66,5	„	0,034	0,213	0,159	0,139	3,78	„	„	„	nicht rein, bittermandelölartig, leer
12	gelb	1,01	2,97	4,35	11,39	91,1	73,9	„	0,035	0,219	0,186	0,126	2,44	befriedigend	gut	rein	rein, mild, angenehm bitter, weinig
13	„	0,32	2,51	4,91	12,03	97,3	79,1	„	0,045	0,281	0,278	0,126	1,82	„	befriedigend	nicht rein	nicht rein, sehr leer
14	goldgelb	0,62	2,74	4,70	11,86	94,8	76,8	„	0,025	0,156	0,102	0,162	2,32	gut	gut	säuerlich	säuerlich
15	„	1,32	3,90	5,78	14,92	91,2	73,9	„	0,049	0,302	0,255	0,108	3,23	befriedigend	„	faulig	widerlich faulig
16	schwarzbraun	2,00	4,29	5,09	14,05	85,8	69,5	„	0,040	0,250	0,329	0,369	3,34	gut	„	sauer	adstringierend sauer, eigenartig bitter, entfernt an Porter erinnernd

dem betreffenden Biere geliefert. Die erhaltenen Resultate waren folgende:

	ungekocht	gekocht
Probe 1	0,1618 g Cu	0,1416 g Cu
„ 2	0,1390	0,1284
„ 3	0,1002	0,0950
„ 4	0,0654	0,0574
„ 5	0,2674	0,0454
„ 6	0,0806	0,0740
„ 7	0,0860	0,0650
„ 8	0,0786	0,0464
„ 9	0,0996	0,0354
„ 10	0,1726	0,0410
„ 11	0,0868	0,0680
„ 12	0,1307	0,0560
„ 13	0,1280	0,0300
„ 14	0,3370	0,0530
„ 15	0,2798	0,0468
„ 16	0,2732	0,0366

Da die Unterschiede in den Proben 1, 2, 3, 4, 6, 7 und 11 nicht derart erheblich waren, um mit Sicherheit sagen zu können, es liegt eine Pasteurisierung vor oder nicht, so wurde der Bodensatz der betreffenden Proben auf Anwesenheit von lebender Hefe geprüft, die nicht vorhanden sein darf, wenn die Biere bei 55° pasteurisiert worden sind, da bei dieser Temperatur die Hefe zu Grunde geht. Der in sterile Würze geimpfte Bodensatz zeigte nach wenigen Tagen kräftig und gut gewachsene Hefe, so daß hieraus gefolgert werden kann, daß keines der Biere pasteurisiert gewesen ist, wenigstens nicht bei entsprechend wirksamen Temperaturen. Nach dem Analysenbefunde konnten die Proben 8, 9, 10, 12, 13, 14, 15 und 16 wohl mit Sicherheit als mit Rohfrucht oder anderen Surrogaten hergestellt, andererseits die Proben 1, 2, 5 und 6 als nur aus Malz, Hopfen, Wasser und Hefe hergestellt angesprochen werden; bei den Proben 3, 4 und 11 war ein sicheres Urteil nicht zu fällen. Darnach war Probe 1 das beste Bier, dann folgten die Proben 12, 2, 3, 4 und 5 der Reihe nach als noch trinkbare Biere, weniger befriedigend waren die Proben 7 und 13. Die übrigen Proben 6, 8, 9, 10, 11, 14, 15, 16 konnte man nicht mehr als trinkbare Biere bezeichnen.

Die Herstellung des Hardanger Öl in Norwegen beschreibt Steingraber (Z. Bierbr. 1907, 299). Das aus Malz und Hopfen hergestellte Bier enthält 5,9 Proz. Alkohol.

Die Herstellung von Soja in Japan beschreibt K. Saito (Centr. Bakt. 17, 20 u. 161). Weizen wird nach dem Waschen in einer großen Eisenpfanne möglichst gleichmäßig schwarzbraun gebrannt und sogleich mit Hilfe einer Walze zerkleinert. Die Sojabohnen werden erst 6 Stunden quellen gelassen, dann in hermetisch geschlossenen großen Eisengefäßen zunächst 4 bis 5 Stunden lang gedämpft. Nach 12stündigem Stehenlassen werden sie als rotbraune Flüssigkeit daraus entnommen und nach dem Abkühlen bis auf lauwarme Temperatur mit dem

Weizen innig gemischt. Das Gemisch wird sogleich auf 1,6 *l* fassende kleine, mit Randleisten versehene Brettchen aufgetragen und diese an beiden Seiten des Kojikellers aneinandergereiht. Eine besondere Impfung mit Pilzen wird nur in neu einzurichtenden Betrieben notwendig, in den alten Brauereien liefern die an den Wänden des Kellers befindlichen Pilze schon genügend Sporenmaterial. Dieses entwickelt sich schnell in den Breikuchen, und es währt auch nicht lange, bis eine starke Erwärmung (bis 42 bis 45°) und Atmung in der Masse Platz greift. Die Kellertemperatur wird durch zweckmäßige Ventilation auf etwa 28 bis 30° gehalten. Am ersten Tage rührt man das Gemisch 2 bis 3mal tüchtig um, von da ab täglich nur 1mal. Nach 5 Tagen erscheinen auf der Oberfläche in dem weißen Luftmycel schon die gelblichen Konidien des Aspergillus Oryzae. Jetzt betrachtet man das Koji als reif. 10 Proz. der Trockensubstanz sind inzwischen veratmet worden, ein großer Teil der Stärke ist gleichzeitig in Zucker umgewandelt worden. — Jetzt erfolgt die Vermischung des Koji mit Salzwasser, das auf 45° durch Dampf angewärmt worden ist, in einem großen, aus dem Holz der Cryptomeria japonica hergestellten Gärbottich. Die Maische wird täglich 1mal mit dem Rührscheit umgerührt während der 1 bis $1^1/_4$ Jahr dauernden Gärung; die Masse nimmt allmählich eine rotbraune Färbung und ein eigentümliches Aroma an; die Stärke ist zum großen Teil verzuckert und vergoren und das Eiweiß löslich gemacht und gespalten, zum Teil bis zum Ammoniak herunter. — Jetzt erfolgt die Pressung in etwa 1 *l* fassenden Beuteln, von denen etwa 800 gleichzeitig in einem starken hölzernen Preßkasten Aufnahme finden. Die Preßbeutel sind vorher mit dem gerbsäurereichen Saft der unreifen Dattelpalme Diospyrus Kaki durchtränkt worden. Die abgepreßte Flüssigkeit wird in einem in die Erde eingegrabenen großen Holzgefäß aufgefangen. Dies Pressen nimmt etwa 1 Woche in Anspruch. Der Preßkuchen, der noch viel Stärke und Öl (22 Proz.) enthält, wird gewöhnlich als Dünger verwendet. — Nachdem die Ölschicht, die 1 Proz. der ganzen Soja ausmacht, abgeschöpft ist, läßt man in einem großen Satzbottich die Klärung vor sich gehen. Zuletzt, nach 4 bis 5 Tagen, zapft man die Soja ab und bringt sie in einem eisernen Kessel ganz langsam auf 50°. Von hier wird die noch heiße Soja auf Versandfässer von 0,9 bis 3,5 tō Kapazität (1 tō = 18,039 *l*) abgefüllt, in denen sie sich, sofern nicht geöffnet wird, gut hält. Der Genuß der so hergestellten dunkelrotbraunen salzigen Soja wirkt auf den Japaner immer angenehm und erfrischend. — Auf 50 tō Bohnen werden ungefähr 46 tō Weizen und 90 tō Wasser, sowie 12,5 Kwamme (= 12,5 × 3,75 k) Salz verwendet. Die Sojabrauereien produzierten in Japan 1903 gegen 4 Millionen Hektoliter, die dem Staat gegen 7 Millionen Mark Steuern einbrachten. Obwohl die Sojafabrikation schon seit uralter Zeit in Japan geübt wird, ist doch erst seit 300 Jahren durch den Einfluß der Chinesen, die damals auf einer höheren Kulturstufe standen, eine durchgreifende Verbesserung des Verfahrens eingeleitet worden. — Die mikrobiologische Untersuchung ergab: Bei der

Verzuckerung der Stärke und der Aufspaltung der Eiweißkörper spielt der Aspergillus Oryzae eine unentbehrliche Rolle. Von den Enzymen, welche dieser Schimmelpilz ausscheidet, bleiben die Diastase und Invertase auch beim Zusatz von 20 Proz. Kochsalz noch in Tätigkeit. — Als schädliche Pilze kommen Rhizopus japonicus var. angelosporus und Tieghemella hyalospora im Koji vor. — Unter den Hefen, welche in dem Moromi (Maische) vorkommen, fand Saito eine neue Art von Saccharomyces Soya, welche nach der Lindner'schen Kleingärmethode untersucht, Glukose, Fructose, d-Mannose, d-Galaktose und Maltose sehr leicht, aber nicht Saccharose, Laktose, Melibiose, Raffinose, Inulin und α-Methylglukosid vergärt. Obwohl Saccharose nicht vergoren wird, enthält die Hefe ähnlich der Monilia candia doch eine Endoinvertase, die erst nach dem Eintrocknen und Zerreiben der Hefe mit Glaspulver auf zugesetztem Rohrzucker invertierend wirkt. — Aus der Kahmhaut, welche auf der vergorenen Flüssigkeit sich entwickelte, konnten drei Hefen, der aus dem Danziger Jopenbier bekannte Saccharomyces farinosus (Lindner), dann eine Mycoderma und eine Sojakahmhefe isoliert werden. — Im Moromi kommen zwei neue Bakterienarten vor, Bacterium Soya und Sarcina Hamaguchiae, welche sich in 17proc. Salzlösung wohl entwickeln können. Beide sind Milchsäurebakterien. — Beachtenswert ist es in biologischer Beziehung, daß die Plasmolyse der Zellen des Saccharomyces Soya in 20proz. Kochsalzlösung schnell ausgeglichen wird.

Die Berechnung der Ausbeute mit Hilfe der Tabellen von Holzner, Ehrich und Engert vergleicht E. Ehrich (Z. Bierbr. 1907, 146). Bei Benutzung der Holznerschen Tabelle ist nur eine Division erforderlich, während bei Benutzung der Tabellen von Ehrich und von Engert außer dieser Division noch eine Multiplikation ausgeführt werden muß.

Das Präzisions-Saccharometer nach Lohnstein zur Bestimmung des vergärbaren Zuckers in der Würze und des Endvergärungsgrades ist nach F. Schönfeld (W. Brauer. 1907, 45) nicht zuverlässig.

Die Bestimmung der Rohmaltose im Bier beschreibt C. Bergsten (Z. angew. 1907, 1413).

Statistik.

Bierbrauerei und Bierbesteuerung im Brausteuergebiete.

Nach dem Brausteuergesetz vom 3. Juni 1906 (R.-G.-Bl. 1906 Nr. 32: Gesetz wegen Änderung des Brausteuergesetzes) wird im Gebiet der Brausteuergemeinschaft vom 1. Juli 1906 ab die Brausteuer gestaffelt nach den verwendeten Malzmengen zu verschiedenen Sätzen erhoben. Von diesem Zeitpunkt ab darf zur Bereitung untergärigen Bieres nur Gerstenmalz, Hopfen, Hefe und Wasser verwendet werden; für die Bereitung obergärigen Bieres ist auch die Verwendung anderen Malzes und bestimmter Zuckerstoffe zugelassen worden. Abweichungen von dieser Vorschrift können gestattet werden für die Bereitung besonderer Biere, sowie von Bier, das nachweislich zur Ausfuhr bestimmt ist.

Verbrauch steuerpflichtiger Braustoffe und Biergewinnung im Brausteuergebiet.

Rechnungsjahre: 1. April bis 31. März	Verbrauch an steuerpflichtigen Braustoffen: Getreide bez. Malz ab 1./7. 1906: im ganzen	hierunter geschrot. Gerstenmalz	Malzersatzstoffe (bis 30./6. 1906): im ganzen	hierunter: Reis	Zucker aller Art	Sirup aller Art	Menge des gewonnenen Bieres: obergäriges	untergäriges	Unter 100 hl der erzeugten Biermenge waren: obergäriges Bier	untergäriges Bier	Zu 1 hl Bier aller Sorten wurden durchschnittlich nebeneinander verwendet: Getreide und Reis	Malzersatzstoffe
	hk	hk	hk	hk	hk	hk	hl	hl	hl	hl	k	k
1890 . . .	6 306 244	6 127 897	93 653	82 592	46 654	2 077	8 327 202	28 943 050	26	74	19,64	0,19
1895 . . .	7 029 267	6 824 308	119 382	75 782	28 551	1 757	7 884 114	29 841 501	21	79	18,83	0,12
1900 . . .	8 007 273	7 811 851	149 809	89 578	42 112	2 009	7 428 980	37 300 826	17	83	18,10	0,13
1901 . . .	7 964 681	7 782 839	149 620	87 371	42 571	3 018	7 322 999	37 712 996	16	84	17,88	0,14
1902 . . .	7 458 086	7 297 168	134 435	76 139	39 492	2 842	6 467 529	35 754 964	15	85	17,84	0,14
1903 . . .	7 711 694	7 551 471	136 646	75 376	36 976	3 472	6 273 489	37 087 105	14	86	17,96	0,14
1904 . . .	7 755 633	7 593 532	142 000	72 942	47 725	2 445	6 445 675	37 741 286	15	85	17,72	0,16
1905 . . .	8 128 114	7 972 723	154 661	79 243	52 787	1 881	6 216 847	40 043 468	13	87	17,74	0,16
1906 . . .	8 019 172	7 880 550	48 045	21 849	20 849	415	5 978 702	39 888 096	13	87	17,53	.
			ab 1./7. 1906 bis 31./3. 1907		55 052							

Ertrag der Bierabgaben im Brausteuergebiet.

Rechnungsjahre: 1. April bis 31. März	Ertrag der Brausteuer [1]			Hierzu vom Bier		Gesamtertrag der Bierabgaben	Auf den Kopf der Bevölkerung
	Roheinnahme	Hiervon ab Steuervergütungen für ausgeführtes Bier	Bleibt Reineinnahme	Übergangsabgabe [2]	Eingangszoll [3]		
	Mk.	Mk.	Mk.	Mk.	Mk.	Mk.	Pfennig
1890	26 040 029	135 731	25 904 298	3 350 105	985 322	30 239 725	78,6
1895	28 662 207	118 921	28 543 286	3 751 258	2 338 869	34 633 413	84,7
1900	32 977 535	118 166	32 859 369	4 143 540	3 270 737	40 273 646	90,9
1901	32 789 460	114 662	32 674 798	3 805 027	3 934 215	40 414 040	89,9
1902	30 731 193	119 718	30 611 475	3 624 892	3 771 606	38 007 973	83,1
1903	31 559 775	121 982	31 437 793	3 599 041	3 997 034	39 033 868	84,0
1904	31 888 981	131 665	31 757 316	3 581 634	3 854 491	39 193 441	83,2
1905	33 488 663	146 076	33 342 587	3 614 895	3 998 093	40 955 575	85,6
1906	53 312 505	95 926	53 216 579	4 828 100	4 173 895	62 218 574	128,0

1) Die Brausteuer wird vom 1. Juli 1906 ab nach verschiedenen Sätzen (4 bis 10 Mk.) als Staffelsteuer erhoben (Gesetz vom 3. Juni 1906). — 2) Vom 1. Juli 1906 ab 2,75 Mk. für 1 hl. — 3) Vom 1. Juli 1906 ab 7,20 Mk. für 1hk.

Zusammenstellung der Gesamteinnahmen vom Bier in den deutschen Steuergebieten.

Rechnungsjahre: 1. April bis 31. März [1])	Steuergebiete						Auf den Kopf der Bevölkerung kommen an Bierabgaben					
	Brausteuergebiet	Bayern [2])	Württemberg [3])	Baden [4])	Elsaß-Lothringen [5])	zusammen	im Brausteuergebiet	in Bayern	in Württemberg	in Baden	in Elsaß-Lothringen	überhaupt
	1000 Mark						Mark					
1890	30 239,7	30 893,2	8653,0	5527,1	2303,9	77 616,9	0,79	5,54	4,25	3,38	1,44	1,57
1895	34 633,4	33 794,3	9179,9	6240,6	3193,3	87 041,5	0,85	5,85	4,41	3,63	1,95	1,67
1900	40 273,6	36 088,2	8467,1	8030,0	3548,2	96 407,1	0,91	5,87	3,91	4,33	2,07	1,72
1901	40 414,0	35 905,6	8690,1	7676,4	3584,0	96 270,1	0,90	5,77	3,98	4,07	2,07	1,69
1902	38 008,0	34 520,8	8733,0	7812,6	3637,3	92 711,7	0,83	5,47	3,95	4,08	2,08	1,60
1903	39 033,9	33 854,0	8571,0	7648,2	3878,0	92 985,1	0,84	5,29	3,84	3,94	2,20	1,58
1904	39 193,4	34 496,8	8192,9	7660,5	4053,7	93 597,3	0,83	5,37	3,61	3,89	2,26	1,57
1905	40 955,6	34 160,7	8757,8	7493,1	4219,4	95 586,6	0,86	5,26	3,81	3,75	2,33	1,58
1906	62 218,6	34 893,6	8754,6	7820,7	4278,6	117 966,1	1,28	5,32	3,77	3,85	2,34	1,92

1) Die Zahlen für das Brausteuergebiet, Württemberg und Elsaß-Lothringen beziehen sich auf die oben angegebenen Rechnungsjahre, für Bayern auf die Kalenderjahre; Baden zählt bis 1896 Steuerjahre vom 1. Dez. bis 30. Nov., doch enthält das Steuerjahr 1896 auch die Ergebnisse für den Monat Dezember 1896, umfaßt daher 13 Monate, von 1897 ab Kalenderjahre. — 2) Vom 1. Jan. 1890 ab haben die größeren Brauereien zu dem Aufschlag von 6 Mk. noch einen Zuschlag von 25 und 50 Pfg. zu entrichten, während für bestimmte kleinere Brauereien der Malzaufschlag nur 5 Mk. beträgt. Von 1903 ab enthält die Gesamteinnahme Bayerns auch die Einnahmen seiner Anschlüsse Ostheim, Königsberg und österr. Mittelberg. — 3) Von 1881/82 an ist die Malzsteuer von 7,20 Mk. auf 10 Mk. für 1 hk erhöht, vom 1. April 1893 ab für die ersten 500 hk bei einem Jahresverbrauch bis zu 1000 hk um den zehnten Teil ermäßigt worden. Durch Gesetz vom 8. Juli 1895 ist die Steuer für Hausbrauer, die nur zum eigenen Bedarf im Haushalt Bier bereiten, um 75 Proz. ermäßigt worden; dagegen haben Bierbrauer, die im Jahre mehr als 5000 hk Malz für ihre Rechnung zur Bierbereitung verwenden, für die nächsten diese Mengen übersteigenden 15 000 hk einen Zuschlag von 5 Proz. und für die 20 000 hk übersteigende Malzmenge einen Zuschlag von 10 Proz. zu entrichten. Mit dem 1. Okt. 1900 sind die Bestimmungen des Gesetzes vom 4. Juli 1900 in Kraft getreten. — 4) Für 15 *l* Raumgehalt des Braugefäßes wurden vom 22. März 1880 an 30 Pfg. statt bisher 20 Pfg. erhoben. Vom 1. Jan. 1897 ab ist durch Gesetz vom 30. Juni 1896 an Stelle der Kesselsteuer die Braumalzsteuer eingeführt worden; vom 1. Jan. 1905 ab ist die Staffelung der Steuersätze durch Gesetz vom 2. Juli 1904 neu geregelt worden. — 5) Die Übergangsabgabe für das aus anderen deutschen Staaten eingeführte Bier ist am 1. April 1891 von 2,30 Mk. auf 3 Mk. für 1 hl erhöht worden.

Bierverbrauch in den deutschen Steuergebieten und im Zollgebiet.

Rechnungsjahre: 1. April bis 31. März	Biergewinnung	Einfuhr	Ausfuhr	Mutmaßlicher Verbrauch überhaupt	Mutmaßlicher Verbrauch auf den Kopf der Bevölkerung
	1000 hl				l
	1. Brausteuergebiet.				
1890	32 279	1868	378	33 769	87,8
1895	37 733	2362	375	39 720	97,1
1900	44 734	2585	372	46 947	106,0
1901	45 041	2451	400	47 092	104,8
1902	42 226	2340	374	44 192	96,7
1903	43 364	2435	424	45 375	97,7
1904	44 190	2340	408	46 122	97,9
1905	46 264	2372	482	48 154	100,7
1906	45 867	2337	372	47 832	98,4
	2. Bayern.				
1890	14 427	52	2147	12 332	221,2
1895	16 034	59	2472	13 621	235,8
1900	17 944	72	2882	15 134	246,1
1901	17 818	68	2646	15 240	244,8
1902	17 361	68	2613	14 816	234,6
1903	17 384	69	2588	14 865	232,2
1904	17 779	76	2640	15 215	236,8
1905	17 837	80	2667	15 250	234,9
1906	18 364	82	2728	15 718	238,9
	3. Württemberg.				
1890	3 508	78	64	3 522	173,0
1895	3 885	106	62	3 929	188,9
1900	3 877	108	100	3 885	179,6
1901	4 013	112	99	4 026	184,2
1902	3 792	116	98	3 810	172,4
1903	3 752	120	100	3 772	168,9
1904	3 701	110	110	3 701	163,1
1905	3 968	115	115	3 968	172,8
1906	4 017	116	118	4 015	172,8
	4. Baden.				
1890	1 679	175	166	1 688	103,9
1895	1 914	185	199	1 900	110,5
1900	2 974	253	239	2 988	161,2
1901	2 964	246	224	2 986	158,4
1902	2 967	260	239	2 988	156,1
1903	3 045	266	257	3 054	157,2
1904	3 082	272	276	3 078	156,2
1905	3 131	276	277	3 130	156,8
1906	3 278	295	301	3 272	161,3

Rechnungsjahre: 1. April bis 31. März	Biergewinnung	Einfuhr	Ausfuhr	Mutmaßlicher Verbrauch überhaupt	Mutmaßlicher Verbrauch auf den Kopf der Bevölkerung
	1000 hl				l
5. Elsaß-Lothringen.					
1890	837	264	80	1 021	63,7
1895	997	325	30	1 292	78,8
1900	1 106	347	28	1 425	83,1
1901	1 117	338	22	1 433	82,7
1902	1 148	328	16	1 460	83,4
1903	1 222	351	17	1 556	88,1
1904	1 278	370	16	1 632	91,0
1905	1 332	388	24	1 696	93,6
1906	1 381	385	31	1 735	94,8
6. Deutsches Zollgebiet. (Einschließlich Luxemburg.)					
1890	52 830	229	626	52 433	105,9
1895	60 695	547	647	60 595	115,8
1900	70 857	564	802	70 619	125,1
1901	71 157	598	760	70 995	124,1
1902	67 699	581	794	67 486	116,0
1903	68 976	693	819	68 850	116,6
1904	70 241	604	864	69 981	117,0
1905	72 755	618	931	72 442	119,4
1906	73 159	462	779	72 842	118,2

Die Bierproduktion Österreich's einschließlich des Okkuptionsgebietes betrug:

	1905	1906	1907
Böhmen	8 984 669 hl	9 375 232 hl	9 583 929 hl
Niederösterreich	3 176 640	3 285 099	3 543 853
Mähren	1 787 800	1 844 349	1 937 219
Galizien	1 217 580	1 371 264	1 369 834
Steiermark	1 024 749	1 075 053	1 147 872
Oberösterreich	1 051 356	1 065 068	1 076 063
Tirol und Vorarlberg	454 715	483 650	509 236
Salzburg	412 719	430 791	451 289
Schlesien	394 609	422 846	429 011
Kärnten	235 977	242 909	258 699
Bukowina	129 452	136 163	133 879
Krain	90 967	83 972	100 759
Bosnien und Herzegowina	76 605	82 528	92 518
Küstenland	79 820	82 428	86 460
Zusammen:	19 117 658	19 981 952	20 711 621

Die Bierproduktion Frankreichs betrug im Jahre 1905 13,4 Millionen hl.

	Zur Besteuerung angemeldet Hektolitergrade
1902	52 050 370
1903	54 719 060
1904	58 959 079
1905	53 525 457
1906	57 967 647

Belgien.

Provinzen	Zahl der betriebenen Brauereien	Menge des deklarierten Schrotes
Anvers (Antwerpen) . . .	352	25 645 897 k
Brabant	533	60 263 020
Hainaut (Hennegau) . . .	699	38 204 655
Liège (Lüttich)	123	6 173 171
Limburg	150	4 101 592
Luxemburg	65	2 321 575
Namur	175	6 105 173
Ostflandern	699	35 964 472
Westflandern	591	29 924 303
Zusammen im Jahre 1907 .	3 387	208 703 858 k
Dagegen „ „ 1906 .	3 375	209 306 667
„ „ „ 1905 .	3 362	202 411 720

Großbritannien: Die Biererzeugung betrug in den letzten 4 Jahren (endigend am 31. März):

in	Barrels[1])			
	1903/04	1904/05	1905/06	1906/07
England	31 332 227	30 594 189	30 211 572	30 479 908
Schottland. . . .	2 076 515	2 021 374	2 001 034	2 025 828
Irland	2 920 971	2 799 960	2 853 488	2 901 061
Zusammen	36 329 813	35 415 523	35 066 094	35 406 797

1) Bulk barrels von 36 Gallonen (à 4,5 *l*) ohne Rücksicht auf die Schwere des Bieres; 1 Barrel = 164,56 *l*.

An Braustoffen gelangten in dem mit dem 30. September 1906 endigenden Jahre zur Verwendung 52 236 003 Bushel (à 36,35 *l*) Malz, 100 535 Bushel ungemälztes Getreide, 1 257 499 Cwts. (à 50,8 k) Reis, Reisgrieß, Reisflocken, Maisgrieß, Maisflocken und ähnliche Stoffe, 2 841 975 Cwts. Zucker, Sirup, Glykose und Süßstoffe, 63 952 915 Pfund (à 0,45 k) Hopfen und 24 167 Pfund Hopfensurrogate. Der Konsum von inländischem Bier betrug in den letzten 10 Jahren in Großbritannien:

Jahr, endigend am 31. März	Menge Barrels	Bevölkerung Personen	Auf den Kopf der Bevölkerung Gallonen
1896/97	33 541 138	39 599 000	30,49
1897/98	35 040 240	39 987 000	31,54
1898/99	35 809 781	40 381 000	31,92
1899/1900	36 578 156	40 774 000	32,29
1900/01	35 998 246	41 155 000	31,48
1901/02	35 389 160	41 551 000	30,66
1902/03	35 369 719	41 961 000	30,34
1903/04	34 738 637	42 371 000	29,51
1904/05	33 810 124	42 798 000	28,44
1905/06	33 504 110	43 221 000	27,90
1906/07	33 731 344	43 659 000	27,81

(Report of the Commissioners of his Majesty's Inland Revenue; durch Nachr. f. H. u. Ind. 1907, Nr. 119.)

Dänemark. An steuerpflichtigem Bier wurden 1906/07 753 071 Tonnen (zu 138,24 *l*) gebraut gegen 725 240 Tonnen 1905/06, also 27 831 Tonnen mehr als im Vorjahre. Die ganze Produktion von steuerfreiem Bier betrug 1 174 579 Tonnen gegen 1 178 462 Tonnen während 1905/06.

Die Bierproduktion Schwedens betrug im Jahre 1895 1 744 000 hl; 1899 wurden 2 958 000 hl Bier gebraut. Nach diesem Jahre schwankte die schwedische Biergewinnung:

	Menge in hl		Menge in hl
1900	2 894 000	1903	3 062 000
1901	3 125 000	1904	2 779 000
1902	2 941 000		

Norwegen lieferte im Jahre 1905 nur 311 000 hl Bier.

Türkei. Nach den Ausweisen der Ottomanischen Staatsschuldenverwaltung wurden folgende Mengen Bier erzeugt:

In	1904/05	1905/06
Adana	358 k	1 248 k
Adrianopel	—	1 642
Aleppo	220	600
Beirut	11 446	13 370
Brussa	—	10
Konstantinopel	2 149 257	3 355 697
Saloniki	1 221 327	1 778 741
Sivas	1 320	400
Smyrna	230 319	239 617
Trapezunt	1 264	—
Yemen	45	—
zusammen	3 615 556	5 391 325

Rußland lieferte im Jahre 1904 54 Millionen Wedro (zu 12,3 *l*) Bier.

Spiritus.

Zum Waschen von Malz für Brennereien empfiehlt Pallas (Z. Spirit. 1907, 209) Schwefelsäure haltiges kaltes Wasser.

Die Verbreitung der Diastase in den Stärke haltigen Rohstoffen der Branntweinbrennerei untersuchten K. Windisch und W. Jetter (Z. Spirit. 1907, 541). Darnach ist Roggen so reich an Diastase, daß sie fast die gesamte rohe Stärke des Roggens zu verzuckern imstande ist; ohne Verwendung von Malz wurde fast die gleiche Menge Alkohol gewonnen wie bei der Verzuckerung durch Malz. Die rohe Roggenstärke wird von beiden Diastasen so gut verzuckert wie die verkleisterte. Der Feinheitsgrad des Schrotes ist fast ohne Einfluß auf die Stärke der Verzuckerung. — Auch der Weizen enthält ein starkes diastatisches Enzym, das aber nicht ausreichte, die gesamte Weizenstärke zu verzuckern. Die Feinheit der Schrotung hatte einen merklichen Einfluß auf den Verzuckerungsgrad. Die rohe Weizenstärke wird leicht und vollständig von der Diastase verzuckert. Dasselbe gilt in geringerem Maße von der Gerste und noch etwas abgeschwächt vom Hafer. — Die diastatische Kraft von Mais ist erheblich geringer und die rohe Stärke des Maises wird viel weniger leicht verzuckert als nach der Verkleisterung. Ganz dasselbe gilt vom Dari und Reis, während der Buchweizen wieder dem Weizen sich ähnlich verhielt. — Die Kartoffel enthält von den untersuchten Brennerei-Rohstoffen am wenigsten Diastase. Die rohe Kartoffelstärke wird auch von der Malzdiastase schlechter verzuckert als nach der Verkleisterung. — Von Topinambur war bei allen Arten der Behandlung, mit und ohne Malz, roh und gekocht, die Verzuckerung des Inulins eine gleich gute. Daß das Inulin sehr leicht in Lävulose übergeht, schon beim Kochen in wässeriger Lösung, ist bekannt. Offenbar sind die Topinambur reich an Inulinase, die ausreicht, um die zerriebenen Knollen vollständig zu verzuckern.

Maismalz versuchte Stiegeler (Brennereiztg. 1907, 738). Darnach kann unter gewissen Verhältnissen, wie z. B. hoher Preislage der anderen Malzgetreide, besonders für Hefefabriken der Mais sehr wohl zu Vermälzungszwecken Verwendung finden; dies kann geschehen sowohl in Form von Grün- als von Darrmalz. Grünmalz wird sich häufig besser empfehlen, da während des Darrprozesses auch bei Maismalz die zuckerbildende Kraft ganz erheblich geschwächt wird.

Die sorgfältige Reinigung der Maischleitung ist nach E. Bredlow (Z. Spirit. 1907, 511) besonders für stärkearme Kartoffeln notwendig.

Fermentative oder chemische Säuerung in der Brennerei bespricht eingehend E. Bauer (Chemzg. 1907, 627). Darnach erfüllt der Milchsäureprozeß des Hefengutes seinen Zweck dort, wo eine sachgemäße Führung vorhanden ist. Unter weniger günstigen Verhältnissen wird der Milchsäureprozeß oft Ursache von Störungen

geben und gewährleistet nicht die Erzielung gleichmäßiger und befriedigender Ausbeuten. Unter allen Umständen wird die Führung der Mineralsäurehefe vorzuziehen sein, da die Arbeit dabei wesentlich einfacher und billiger ist und die Reinheit der Gärung und Gleichmäßigkeit der Ausbeute jene der milchsauren Hefe übertrifft. — Die Verwendung des Bauerschen Extraktes ist geeignet, im Verein mit der Schwefelsäure sowohl die physiologische als chemische Wirkung des bakteriellen Milchsäureprozesses zu ersetzen oder zu übertreffen. Das Verfahren hat sich sowohl bei Melasse wie bei Verarbeitung stärkehaltiger Materialien bewährt. Alle dem Milchsäureprozeß anhaftenden Mängel fallen fort. Während das Bauersche Extraktverfahren auf der Züchtung einer Hefe unter besonders günstigen und naturgemäßen Bedingungen beruht, sucht das Effrontsche Flußsäureverfahren auf dem umgekehrten Wege dem Ziele der höchsten Gärungsreinheit und Ausbeute nahezukommen durch das Akklimatisationsverfahren mit Flußsäure. — Das Büchelersche Verfahren wird charakterisiert durch die Methylviolettreaktion, welche jedoch wissenschaftlich und praktisch unzuverlässig ist. Entgegen der Annahme der Bücheler schen Patentschrift muß anerkannt werden, daß geringe Mengen an freier Schwefelsäure der Gärung nicht schädlich, sondern förderlich sind. Die Wirkung der schwefligen Säure, Salzsäure, Ameisensäure und des Formaldehyds kann jener der Flußsäure nicht gleichgestellt werden.

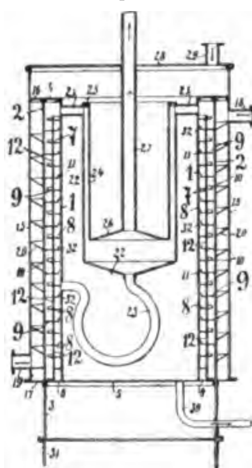
Auslaugeeinrichtung an Filterpressen für Maische und ähnliche Flüssigkeiten mit abwechselnd aufeinander folgenden Filterrahmen und beiderseits mit Filtertuch bedeckten Filterplatten von O. Wehrle (D. R. P. Nr. 185 283) ist dadurch gekennzeichnet, daß in die zwischen den Filterplatten vorhandenen Rahmen Verteilungsrohre für die Auslaugflüssigkeit hineinragen, um diese direkt in das Innere des Filterrückstandes hineinleiten und so die gesamte Filterfläche der Filterplatten für die eingeleitete Auslaugflüssigkeit ausnutzen zu können.

Destillierapparat für periodischen Betrieb von J. Meyer (D. R. P. Nr. 182 624) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Brennblase mittels einer oberen Erweiterung einen vollständig von ihr abgeschlossenen ringförmigen Raum überdeckt, der zur Aufnahme und Destillation des aus der Blase hervorgegangenen Destillats während gleichzeitiger Fortführung der Destillation in der Blase bestimmt ist, die einen vom Ringraum unabhängigen Deckel besitzt.

Dephlegmator für Destillierapparate mit zwischen zwei Kühlzargen angeordneten ringförmigen Böden von O. Zabel (D. R. P. Nr. 185 423) ist dadurch gekennzeichnet, daß die ringförmigen Böden *8*, *9* (Fig. 19 S. 368) an einer mit Löchern *12* versehenen mittleren Zarge *7* so befestigt sind, daß die Böden abwechselnd an einer der beiden Kühlzargen *1*, *2* anliegen, dagegen zwischen sich und der anderen Zarge einen ringförmigen Raum zum Durchtritt der Destillationsdämpfe freilassen.

Prüfung von Destillierapparaten. Nach E. **Haack** (Z. Spirit. 1907, 61) baut die Firma **Gebr. Avenarius** seit einigen Jahren Destillierapparate für kontinuierlichen Betrieb. Das verwandte Material ist ein auf der Innenseite weiß emailliertes Gußeisen [1]), während sonst fast allgemein die Destillierapparate aus Kupfer gefertigt werden. Zwei untersuchte Apparate arbeiteten tadellos.

Fig. 19.



Einen Ilgesschen Destillier- und Rektifizierapparat, welcher in einer Preßhefenfabrik stündlich 40 hl Würze verarbeitet, untersuchte E. **Haack** (Z. Spirit. 1907, 308). Der Apparat ist wesentlich aus Gußeisen hergestellt. Die Maischdestilliersäule *A* (Fig. 20) besteht aus Fuß mit Grundplatte, Dampfeinströmungsgefäß, verschiedenen Ringstücken, Glashalter und Maischeeinlaufgefäß, Aufsatz mit Haube, 28 Aufkochungen und 2 Prellböden mit Prelldeckeln. Der Schlemperegler *B* besteht aus einem Ringstück mit darauf sitzendem Schwimmergefäß, Haube, Hebel und Zugstange, Schwimmer, Führungsrohr und Regulierventil. Die erste Rektifiziersäule *D* enthält 4 Rektifikatorenabteilungen, 1 Würzevorwärmer und Kondensator *a*, 1 Dephlegmator *b* und Haube. Alle Teile zwischen dem Untersatz und der Haube sind mit Porzellankugeln angefüllt. Zwischen der Verschraubung *28* liegt eine Rostplatte, welche als Auflage für die Porzellankugeln dient. In den Verschraubungen *29* bis *32* liegen Tropf- und Verteilungsplatten, welche den Zweck haben, den Lutter in feinster und gleichmäßigster Verteilung auf die darunter lagernden Kugeln zu bringen, ohne die Alkoholdämpfe am Durchströmen zu hindern und dadurch eine kräftige Rektifikation hervorzurufen. — Der Maischvorwärmer und Kondensator *a* enthält wagrechte Heizrohre und aufgeschraubte geschlossene Überlaufkästen, der Dephlegmator *b* enthält ebenfalls wagrechte Rohre, jedoch sind die Überlaufkästen offen, so daß die Kühlrohre während des Betriebes bequem gereinigt werden können. — Die zweite Rektifiziersäule *E* (Vorlaufabscheider) enthält einen Verdampfer *g*, 2 Heizkörper *mm*, sogenannte Überhitzer, 1 Dephlegmator *b*, Rektifikatoren und Haube. Alle Rektifikatoren und der Dephlegmator sind mit Porzellankugeln angefüllt. Zwischen den einzelnen Verschraubungen sind Rost-, Tropf- und Verteilungsplatten eingeschaltet. Die Überhitzer sind mit Heiz-

1) Die erste gußeiserne Branntweinblase in Deutschland ist in der im Jahre 1804 bei Berlin errichteten königlichen Eisengießerei hergestellt, durch welche in den Berliner Einwohnern das Interesse für die Anwendung des Gußeisens überhaupt erst angeregt wurde.

rohren, der Dephlegmator ist mit Kühlrohren ausgerüstet. Die Überlaufkästen am Dephlegmator sind genau so, wie bei dem Dephlegmator der ersten Rektifiziersäule angeordnet. Die Lutterdestilliersäule *F* besteht aus Dampfeinströmungsgefäß, Ringstücken, Glashaltergefäß mit

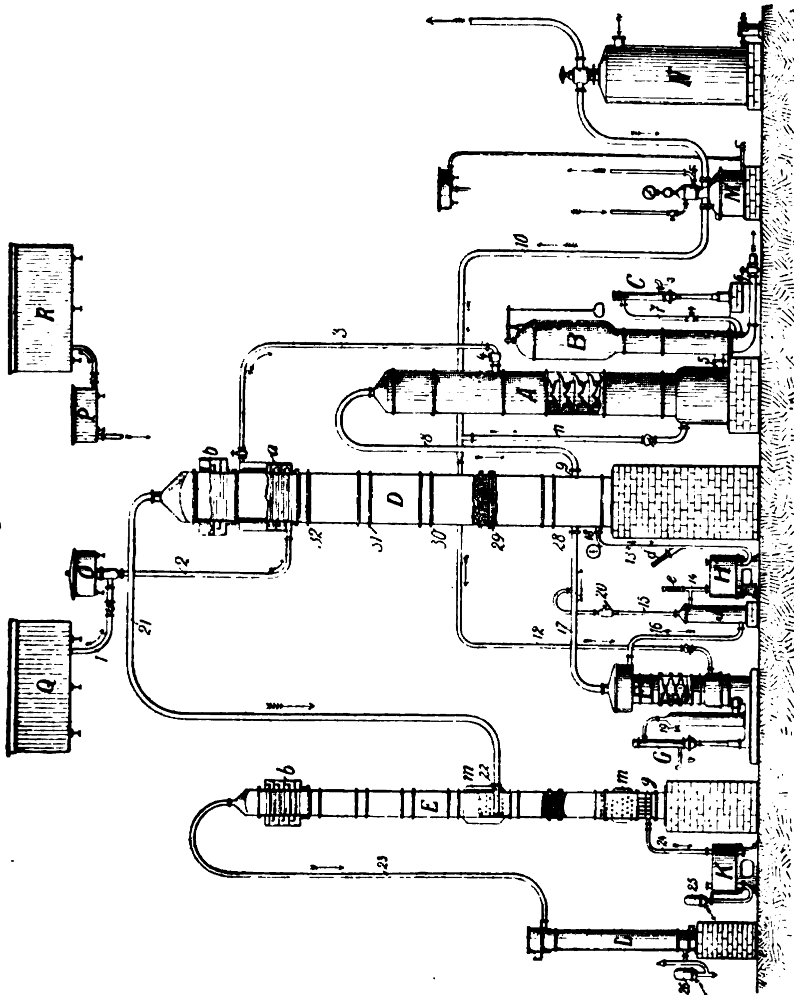


Fig. 20.

oberem Aufsatz und Haube, 18 Aufkochungen, Lutterwassersteige- und Ablaufrohr. Der Lutterkühler *H* hat einzelne Kühlplatten mit Gängen für Lutter- und Kühlwasser, sowie die Verschlußplatte. Der Fuselölabscheider *J* besteht aus einem leeren Behälter, einem darauf sitzenden Rohr und einem Abscheidegefäß. Der Spritkühler *K* besteht aus ein-

zelnen Kühlplatten mit Gängen für Sprit und Kühlwasser, der Verschlußplatte und der Vorlage. Der Vorlaufkühler *L* besteht aus Kühlergefäß mit senkrechten Kühlrohren, Wasserein- und Auslaufanschluß, sowie der Vorlage. Der Dampfdruckregler *M* besteht aus Schwimmergehäuse mit Domaufsatz, Regulierventil, Schwimmer und Gegendruckgefäß. Der Dampfsammler *N* besteht aus einem Behälter mit Tangentialstutzen, Einhängerohr mit Dreiwegeventil und Kondenswasserabscheider. Der Würzeregler *O* besteht aus Schwimmergehäuse mit Schwimmer und Regulierventil. Der Wasserregler *P* ist von ähnlicher Konstruktion wie der Würzeregler. — Vom Würzebehälter *Q* tritt die abzudestillierende Würze zunächst durch Rohr *1* in den Würzeregler *O* ein. Hier wird die Würzemenge auf das erforderliche Maß beschränkt und durch Rohr *2* nach dem Würzevorwärmer und Kondensator *a* geführt und tritt dann vorgewärmt durch Rohr *3* und Sicherheitskugel *4* in die Würzedestilliersäule *A* ein. In *A* wird die Würze durch Wasserdampf, der vom Dampfregler *M* geliefert wird und durch die Rohre *10* und *11* in die Würzedestilliersäule eintritt, aufgekocht. Die Würze sinkt mit beschleunigter Bewegung nach unten und wird auf diesem Wege vollständig entgeistet. Die entgeistete Würze (Schlempe) tritt durch Rohr *5* in den Schlemperegler *B* ein, füllt denselben bis zu einem im oberen Teile sitzenden Schwimmer an, der seinesteils auf ein im unteren Teil befindliches Regulierventil wirkt, und tritt ununterbrochen in gleichmäßigem Strahle durch Rohr *6* aus dem Apparat aus. Die aus der heißen Schlempe aufsteigenden Dämpfe treten durch Rohr *7* nach dem Prober *C* und werden hier ununterbrochen auf Alkoholgehalt untersucht. Die in *A* entwickelten Alkoholdämpfe, welche noch alle leicht- und schwerflüchtigen Verunreinigungen enthalten, treten durch Rohr *8* und Stutzen *9* in die erste Rektifiziersäule *D* ein und werden hier durch kräftige Dephlegmations- und Rektifikationswirkung auf 96 bis 97 Vol.-Proz. verstärkt. Die schwerflüchtigen Alkohole, als Fuselöl u. s. w. werden niedergeschlagen und treten durch das untere Rohr *13* am Druckmesser *c* und Thermometer *d* vorbei in den Lutterkühler *H* ein. Bereits in dem Rohre *13* enthält der Niederschlag (Lutter) ausgeschiedenes Fuselöl; durch die Abkühlung im Lutterkühler *H* auf etwa 30° wird jedoch noch mehr Fuselöl ausgeschieden, welches mit dem Lutter durch Rohr *14* am Thermometer *e* vorbei in den Fuselölabscheider *J* läuft. Infolge seines geringen spezifischen Gewichtes steigt das leichte Fuselöl durch Rohr *15* auf, während der vom Fuselöl befreite Lutter durch Rohr *16* in den auf der Lutterdestilliersäule *F* sitzenden Aufsatz eintritt, überläuft und langsam nach unten sinkt, um durch den im Rohr *12* eintretenden Wasserdampf gänzlich entgeistet zu werden. Die entwickelten Alkoholdämpfe treten durch Rohr *17* und Stutzen *18* zurück in die erste Rektifiziersäule *D* und mischen sich mit den Alkoholdämpfen aus der Würzedestilliersäule *A*. Das durch den Stutzen *19* ablaufende Lutterwasser wird durch den Lutterprober *G*, welcher von gleicher Konstruktion ist wie der Schlempeprober *C*, ununterbrochen auf Alkoholgehalt geprüft. — Das leichte

Fuselöl steigt durch Rohr *15* hoch, um durch das Abscheidegefäß und Stutzen *20* ununterbrochen in hochkonzentrierter Form den Apparat zu verlassen. — Die im Rohr *21* angelangten hochgrädigen Alkoholdämpfe, welche in der ersten Rektifiziersäule *D* ihren ganzen Gehalt an Fuselöl verloren haben und nur noch reinen Äthylalkohol mit Aldehyd enthalten, treten durch Stutzen *22* in die zweite Rektifiziersäule *E* ein, durchströmen den oberen Überhitzer *m* und alle darüber befindlichen Abteilungen und verstärken sich auf ihrem Wege durch die Rektifikation immer mehr an Vorlaufbestandteilen. In dem Dephlegmator *b* lassen die Dämpfe etwa $^9/_{10}$ ihres Gewichtes als einen nur mäßig aldehydhaltigen Lutter zurück, während etwa $^1/_{10}$ dampfförmig mit dem vollen Aldehydgehalt durch Rohr *23* nach dem Vorlaufkühler *L* übertritt, um hier verdichtet zu werden und als flüssiger Vorlauf auf Normaltemperatur abgekühlt, am Verschluß *26* abzulaufen. Der im Dephlegmator *b* niedergeschlagene Sprit fließt, durch die Tropf- und Verteilungsplatten fein und gleichmäßig verteilt, die Porzellankugeln benetzend, nach unten bis zum Verdampfer *g*. Hier wird ein bestimmter Teil des Sprits nochmals verdampft und damit alle etwa noch darin enthaltenen leichtflüchtigen Bestandteile nach oben getrieben. Die sich entwickelnden Dämpfe streichen an den Heizrohren der Heizkörper (Überhitzer) *m* vorbei, werden hier nachgewärmt und sind dadurch imstande, den Lutter, der sich in den darüber stehenden Abteilungen befindet, aldehydfrei zu rektifizieren, also aus Lutter, der nur wenig Aldehyd enthält, Primasprit zu machen. Der Rest der Flüssigkeit im Verdampfer *g* ist Primasprit und fließt durch Rohr *24* nach dem Kühler *K*, wird hier auf Normaltemperatur abgekühlt und läuft am Verschluß *25* ununterbrochen ab. — Die zur Reinigung des Sprits erforderliche Menge des auszuscheidenden Vorlaufes richtet sich nach der Beschaffenheit der zu verarbeitenden Maische, Würze oder Rohspiritus. — Bei dem Hauptversuch wurden abgebrannt in der Zeit von 10 Uhr bis 1 Uhr 55 Min. 16 000 k Lufthefenwürze mit 1,85 Gew.-Proz. Alkohol. Daraus entstanden 18 923 k Schlempe, 256,5 k Feinsprit, 43 k Vorlauf und 1,5 k Fuselöl. Insgesamt wurden verbraucht im Überhitzer und Kocher 179 k Heizdampf. Darnach berechnet sich der Dampfverbrauch des Apparates wie folgt:

18 923 k Schlempe,
13 „ Kondensat aus dem Lutterprober der Würzekolonne,
19 „ Kondensat aus dem Lutterprober der Lutterkolonne,
179 „ direkter Heizdampf
19 134 k.

Dazu:

256,5 k Feinsprit,
43,0 „ Vorlauf,
1,5 „ Fuselöl
301,0 k.

Insgesamt haben den Apparat verlassen:

19 134 + 301 = 19 435 k.

Zugeführt wurden dem Apparat 16 000 k Würze.

Der Dampfverbrauch zum Entgeisten dieser Würzemenge beträgt demnach

$$19435 - 16\,000 = 3435 \text{ k}.$$

Auf 100 k Würze wurden demnach 21,47 k Dampf verbraucht. Bei Versuch I betrug der Dampfverbrauch auf 100 k Würze 22,26 k.

Sprit und Vorlauf wurden in einer Stärke von 94,4 bez. 94,3 Gew.-Proz. gewonnen. — Das Fuselöl enthielt 82 Proz. Fuselöl, 11,06 Proz. Alkohol und 6,94 Proz. Wasser.

Auf 100 k Feinsprit und Vorlauf wurden verbraucht:

$$\frac{3435 \,.\, 100}{299{,}5} = 1147 \text{ k Dampf}$$

auf 100 k Feinsprit: $\frac{3435 \,.\, 100}{256{,}5} = 1353{,}9$ k Dampf.

Durch Analyse des Instituts für Gärungsgewerbe wurde die Qualität des Feinsprits und des Vorlaufes festgestellt wie folgt:

	Feinsprit	Vorlauf
Alkohol Gew.-Proz	94,4	94,3
Aldehyd	kaum	stark
Furfurol	0	stark
Mit konzentrierter Schwefelsäure kalt geschichtet	0	braune Zone
Mit konzentrierter Schwefelsäure aufgekocht	0	schwarzbraun

Nach Röse-Stutzer: Steighöhe des Chloroforms mit Normalsprit (Kahlbaum) 21,33 cc. Steighöhe des Chloroforms mit Primasprit vom Versuch am 7. September 1906. 21,37 cc Zunahme der Chloroformschicht 0,04 cc.

Auf 100 Teile wasserfreien Sprit berechnet sich danach der Gehalt an Nebenerzeugnissen der Gärung und Destillation in Gewichtsprozenten für den Primasprit vom 7. September 1906 zu 0,089. — Das Fuselöl enthält 82 Proz. Fuselöl, 11,06 Proz. Alkohol und 6,94 Proz. Wasser.

An Kühlwasser wurden festgestellt der Kühlwasserverbrauch des Lutterkühlers und Kühlwasserverbrauch der Dephlegmatoren der 1. und 2. Rektifiziersäule. Das Kühlwasser des Lutterkühlers wurde unter Beobachtung der Zeit in drei Absätzen aufgefangen. Es sind festgestellt worden in 32 Minuten 679 k, in 33 Minuten 659 k und in 29 Minuten 602 k Wasser; auf die ganze Versuchsdauer umgerechnet würde sich danach der Wasserverbrauch des Lutterkühlers auf 4911 k stellen. Die Dephlegmatoren der 1. und 2. Rektifiziersäule haben verbraucht insgesamt 3117 k Wasser.

Abgesehen von dem Wasserverbrauch des Sprit- und Vorlaufkühlers sind demnach während des Versuches 4911 + 3117 = 8028 k Wasser verbraucht worden. Auf 100 k Feinsprit bezogen beträgt demnach dieser Wasserverbrauch

$$\frac{8028 \,.\, 100}{256{,}5} = 3120 \text{ k}$$

auf 100 k Feinsprit und Vorlauf bezogen $\frac{8028 \,.\, 100}{299{,}5} = 2680$ k.

Auf 100 k Würze sind $\frac{8028 \,.\, 100}{16\,000} = 50$ k Wasser verbraucht worden.

Als Heizdampf zum Betriebe des Apparates wurde neben Frischdampf der Abdampf der Dampfmaschine und einer Dampfpumpe benutzt.

Vergorene Maischen und Schlempen **untersuchte H. Hanow (Z. Spirit. 1907, 143 u. 563). Von den untersuchten Maischen mögen nur die Analysen der besten und schlechtesten angegeben werden:**

Vergärung Bllg.	Säuregrad	Alkohol Vol.-Proz.	Diastase	Aus dem Extraktrest noch gewinnbarer Alkohol Vol.-Proz.	entsprechend vergärbaren Graden Balling
0,51	0,8	9,38	vorhanden	0	0
0,85	0,55	—	vorhanden	—	—
0,85	0,7	10,25	0	0,17	0,31
0,91	0,9	10,54	0	0,06	0,11
0,91	1,1	10,78	0	0,15	0,27
1,75	0,7	10,52	0	0,78	1,38
1,93	0,75	9,18	vorhanden	0,11	0,20
1,97	1,0	10,68	vorhanden	0,22	0,40
2,11	1,1	9,12	0	0,37	0,67
2,26	1,2	12,01	0	0,06	0,11
2,32	0,9	12,45	0	0,42	0,76
3,51	1,0	12,36	0	1,01	1,84
3,74	2,65	9,81	0	0,65	1,18
3,88	0,9	10,19	0	0,39	0,71
4,69	1,7	9,37	0	1,27	2,31

Die Infektionen in Kartoffelbrennereien untersuchten W. Henneberg und G. Ellrodt (Z. Spirit. 1907, 264 u. 297). Darnach werden die meisten Infektionen durch Unreinlichkeit in der Maischleitung und im Gärbottiche hervorgerufen.

Die Kognakfabrikation in den Charentes beschreibt ausführlich Hailer (Z. Spirit. 1907, 435 u. 521). In Frankreich werden vielfach Branntweine aus Wein hergestellt, aber keiner derselben hat den angenehmen, feinen Geschmack der „Eau-de-vie charentaise“, dem Erzeugnis des von der Charente durchflossenen großen Weingebietes, welches sich so ziemlich mit demjenigen der beiden Departements Charente und Charente-Inferieure deckt. Inmitten dieses ungefähr 1200 qkm großen Gebiets liegt die Stadt Cognac, der Sitz zahlreicher Handelshäuser, welche sich mit dem Vertrieb und der Ausfuhr der „Eaux-de-vie des Deux Charentes“ befassen und ihre Ware als „Eau-de-vie de Cognac“ bezeichnen. — Auf die eingehende Beschreibung des Weinbaues und der Weingewinnung muß verwiesen werden. Beachtenswert ist, daß die hervorragende Güte des Kognaks der Champagne wesentlich von der günstigen Bodenbeschaffenheit abhängt, daß der erzielte Wein minderwertig, das Destillat aber vorzüglich ist. — Der ausgepreßte Traubensaft wird nach etwa 8tägiger Gärung zur Destillation geführt. Die Destillation geschieht aus kupfernen Blasen mit einfachem Helme und Kühler für etwa 300 *l* Inhalt. Gefeuert wird mit Holz. Zunächst verdampfen, etwas Wasser- und Alkoholdunst mechanisch mit sich reißend, die schon bei niedrigeren Temperaturen flüchtigen Stoffe, vor allem die bei 21° siedenden Äthylaldehyde, welchen bei 74° der Essigäther folgt. Die aufsteigenden Dünste verdichten sich an den kalten

Wänden des Helms, werden durch die Kühlschlange hinausgedrückt, und erscheinen, mit 70- bis 80grädigem Alkohol vermischt, als äußerst wohlriechende Flüssigkeit, von welcher der Brenner aber sagt, sie „stinkt". In der Tat würde dieser Vorlauf (tête) dem ganzen Destillat einen schlechten Geschmack geben, wollte man ihn unter dasselbe gemischt belassen. Man „kupiert" daher die tête, indem man sie in ein kleines Gefäß ableitet. Sobald das „Stinken" aufhört, was man auch augenfällig an dem schnellen Fallen des Alkoholometers erkennen kann, beginnt das Reindestillat (coeur) abzutropfen, welches fast nur aus einem Gemisch von Äthylalkohol und Wasser besteht und durch einen Trichter in den Transportkübel geleitet wird. Während dieser langdauernden Hauptdestillation werden auch Stoffe mitgerissen, deren Siedepunkte eigentlich weit höher liegen, so besonders die Abkömmlinge der Propyl- und Butylwasserstoffreihen. In kleinen Dosen bez. in Spuren beigemischt, geben diese zahlreichen Stoffe dem späteren Kognak seinen besonderen Feingeschmack, in größeren Mengen zugesetzt, würden sie ihn verderben. Dies „Zuviel" tritt alsbald auf, sobald der Alkohol ausdestilliert ist, die Hitze also zunehmen kann, und man hat wohl darauf zu achten, daß diese „queue" von Riechstoffen rechtzeitig kupiert wird. Man erkennt den richtigen Zeitpunkt dazu einerseits am Stande des Alkoholometers, das nahezu auf 0° gesunken ist, andererseits aber an dem Auftreten eines eigenartig riechenden Aldehyds, des Furfurols. Die alkoholreiche tête wird zum nächsten Brennwein geschüttet und mit diesem nochmals destilliert, die queue soll den Trester-(Nach)-Weinen zugegossen werden, um ihnen etwas mehr Aroma zu geben. — Der bei dieser ersten Destillation gewonnene Branntwein (le brouillis) enthält höchstens 25 bis 35 Proz. Äthylalkohol, muß also nochmals in derselben Weise durchdestilliert werden, um auf die im Handel verlangte Stärke von mindestens 60° (Gay-Lussac) zu kommen. Dies zwei- bis dreimalige Destillieren scheint für den Wohlgeschmack des Kognaks günstiger zu sein, ist aber mit so viel Mühe und Zeitverlust verbunden, daß es sich heutzutage nur bei den besser bezahlten Eaux-de-vie der Champagnes noch lohnt. Man sucht daher diese Nachdestillation zu umgehen, indem man zwei Blasen ineinander baut und außerdem einen besonderen „Dephlegmator" anfügt, sich also schon mehr den in der Spiritusbrennerei angewandten Apparaten nähert. Man verwendet in den Charentes vielleicht ein halbes Dutzend verschiedener Rektifikationssysteme, die aber im Grunde nach demselben Prinzip gebaut sind und natürlich nie so „scharf" rektifizieren dürfen wie die Apparate der Spiritusbrennerei. — Man denke sich auf die Blase eine zweite aufgesetzt, welche nur am Boden mit Wein gefüllt ist, und in diesen Wein das Abzugsrohr der zweiten Blase hineingeleitet, so wird der „schwere" wasserreichere Teil des beim Erhitzen aus der unteren Blase aufsteigenden Gasgemisches Neigung haben, beim Durchgehen durch den Wein der oberen Blase sich zu kondensieren, und wird in diesem Wein zurückbleiben, denselben verwässernd. Für die „leichteren"

alkoholreicheren Gase reicht aber die Abkühlung nicht aus, sie gehen unverändert gasförmig weiter. Denkt man sich ferner, daß diese alkoholischen Gase nach einiger Zeit eine Flasche (mit drei Öffnungen) passieren müssen, welche in einem mit Wein gefüllten zugedeckten Kübel liegt, so wird in dieser Flasche wiederum ein Niederschlag des „schwereren" (einen höheren Siedepunkt besitzenden) Teils der alkoholischen Gase stattfinden. Es wird in der Hauptsache Wasser niedergeschlagen, sowie allerhand (saure, ölige u. s. w.) Stoffe, von welchen man den Alkohol gern entlastet sieht. Die „gereinigten" Alkoholgase ziehen durch die zweite Öffnung weiter, werden im Kühler verflüssigt und zeigen beim Austritt gegen 60°. Die in der Flasche niedergeschlagenen „schweren" Stoffe werden durch die dritte Öffnung in die obere Blase zurückgeleitet. Sobald der Alkoholometer nach einem allmählichen Sinken auf 54° einen raschen Sturz auf 25 bis 40° anzeigt, nähert sich die queue. Man wartet ihr Erscheinen nicht ab, sondern läßt, ehe der Alkoholometer ganz auf 0° gesunken ist, den ausgebrannten Wein (vinasse) ablaufen. Der verwässerte warme Wein der oberen Blase wird in die untere abgelassen, während man mit dem in dem Kübel befindlichen Wein (welcher durch die stets von Dämpfen durchzogene Flasche gleichfalls vorgewärmt ist) sowohl die untere Blase wieder ganz anfüllt, wie auch das „Weinbad" in der oberen Blase wieder herstellt. — Diese Hauptteile finden sich in verschiedener und mehr oder weniger komplizierter Anordnung bei all den Systemen, welche die mehrmalige Destillation vermeiden, und welche man „Alambics au premier jet" nennt. Die Blasen fassen dabei manchmal 30 bis 35 hl. Am schärfsten rektifiziert der Alambic des Iles, welcher in den Terroirlagern der Küste und der Inseln in Gebrauch ist. Derselbe erinnert mit seiner vieretagigen, im Blasenhelm angebrachten Dephlegmatorensäule am meisten an unseren einfacheren Spiritusbrennapparat und liefert einen sehr hochgrädigen Branntwein, dessen Alkoholgehalt sich bis 85° steigern läßt. Diese großen Alambics werden nicht mehr mit Holz, sondern mit Steinkohle, manchmal auch mit Dampf geheizt, was beides aber ebenfalls als weniger vorteilhaft für den Wohlgeschmack des Erzeugnisses gilt. Jedenfalls betonen die besseren Firmen stets, daß sie nur Eaux-de-vie aufkaufen, welche nach dem alten procédé Charentais und mit Holzfeuerung gebrannt sind. In der Tat ist dies Festhalten am althergebrachten Verfahren insofern berechtigt, als sich minderwertige Eaux-de-vie mit dem alten Verfahren kaum so korrigieren lassen wie mit den letztgenannten Alambics. Der Weingutsbesitzer der Champagnes vermeidet es daher möglichst, durch Anwendung eines zu modernen Systems seinen guten Ruf zu beeinträchtigen. — Vergleicht man die beiden Destillationsmethoden in größeren Brennereien, so ergibt sich folgendes: Um mit einem Alambic Charentais, der 10 hl Wein faßt, 1000 hl 10grädigen Branntwein auf ungefähr 160 hl 60grädigen Eau-de-vie zu bringen, braucht man 100 erste Destillationen zu je 10 Stunden gleich 1000 Stunden, 43 Rektifikationen zu je 18 Stunden gleich 774, zusammen also

1774 Stunden oder 73 Tage. Der Kohlenverbrauch beträgt für jede Destillation etwa 95 k, für jede Rektifikation 180 k, alles zusammen also 17 240 k Kohlen. — Mit einem Alambic au premier jet von derselben Größe braucht man zum Brennen von 1000 hl (nämlich 875 *l* Brennwein und 125 *l* queue von der vorhergehenden Beschickung) ungefähr 114 Destillationen zu je 11 Stunden, insgesamt also 1254 Stunden oder 52 Arbeitstage. Der Kohlenverbrauch jeder Destillation beträgt etwa 114 k, im ganzen also 12 540 k. Die Menge des erzeugten Branntweins ist so ziemlich dieselbe. — Derselbe Wein, auf die beiden verschiedenen Arten gebrannt, gibt aber nicht denselben Branntwein. Der mit dem Apparat au premier jet erzeugte Branntwein ist trockener, besitzt weniger Milde und Feinheit, so daß von jedem geübten Koster (dégustateur) das angewandte Verfahren unterschieden werden kann. Ausgenommen davon sind nur jene Brennweine, die an sich ein sehr schwaches Bukett haben und welche dies Bukett beim Verfahren au premier jet eher bewahren. Es mag dies daher rühren, daß in den Apparaten au premier jet die Entfernung der tête und queue eine unvollständigere ist als beim procédé Charentais, was den schwach bukettierten Weinen zugute kommen mag, den aus guten Brennweinen hergestellten Eaux-de-vie aber unbedingt schadet. — Der frisch destillierte Branntwein ist noch kein Kognak. Er wird dazu erst durch langjähriges Lagern und besondere Behandlung. Er wird in große Fässer von ungefähr 5 hl Inhalt eingefüllt. Der Branntwein verdunstet allmählich durch die Poren des Holzes einen Teil seines Alkohols und Wassers, und zwar in dem Maßstabe, daß in einem feuchten Lokal mehr Alkohol und weniger Wasser entweicht; das Volumen sich also nicht mehr stark verändert; im trockenen Raum findet bis zu einem gewissen Grade das Umgekehrte statt. Man wählt daher etwas feuchte Räume für junge Eaux-de-vie, recht trockene zur Lagerung alter Kognaks. Die Verdunstung wird gewöhnlich auf 5 Volumenprozent jährlich angenommen (die Regie gibt sogar eine Verringerung um 7 Proz. zu). Ein Teil des Alkohols geht ferner durch Oxydation allmählich zu Äthylacetat über, und zwar mit solcher Regelmäßigkeit, daß (nach Ordonneau) alljährlich auf 1 hl 1 g Essigäther gebildet wird und man aus dem Gehalt an diesem Bestandteile auf das Alter des Kognaks schließen kann. — Der Branntwein nimmt andererseits auch Stoffe auf, und zwar aus dem Holze seines Fasses; es handelt sich hier neben allerhand Imponderabilien hauptsächlich um Tannin, welches den an sich farblosen Branntwein allmählich gelb färbt. Dieser Umstand macht es begreiflich, daß man (wenn die aufgenommenen Stoffe zum Wohlgeschmack des Kognaks beitragen sollen) das Holz des Fasses wohl auszuwählen hat. Man verwendet daher ausschließlich Eichenholz (Eschenholz z. B. würde den Branntwein nicht färben), und zwar mit Vorliebe das Holz 50jähriger Limousineichen oder unserer Ostsee-Eichen von Lübeck bis Riga. Die neuen Fässer werden mit heißem Wasser mehrmals ausgespült und sodann wochenlang mit einem billigen schwachen Branntwein angefüllt

stehen gelassen, damit das Holz gut ausgelaugt wird. Zur Lagerung besserer Eaux-de-vie zieht man Fässer vor, welche schon eine Zeitlang im Gebrauch gewesen sind. — Die Leere, welche durch die Verdunstung entstanden ist, füllt man mit dem gleichalterigen Branntwein eines andern Fasses, bei „gewöhnlichen" Marken jedoch mit jüngeren Eaux-de-vie wieder auf, läßt dabei aber immer 1 bis $1^1/_2$ Proz. Steigraum frei. — Durch die Alkoholverdunstung, die Wirkung des Tannins und die innere Oxydation verändert sich der Branntwein, der jung untrinkbar war, in angenehmer Weise; er wird milder, aromatischer; er „altert" allmählich zu Kognak. Man kann den Branntwein nach 15jährigem Lagern als Kognak ansehen, läßt aber bessere Gewächse 20 bis 25 Jahre und länger in den Fässern. Ihn länger als 30 bis 40 Jahre darin lagern zu lassen, ist nicht vorteilhaft; der Alkoholgehalt geht dann unter 50° herunter, der Kognak wird allmählich fade, ölig (passé). Man verwendet ihn nunmehr manchmal dazu, jüngere Kognaks zu kupieren und zu „altern"; in der Regel aber füllt man ihn in Flaschen (zu 0,75 *l*). Einmal in Flaschen gebracht, ändert er sich so gut wie gar nicht mehr; wenn man also von hundertjährigem Kognak spricht (es gibt noch solche „Napoleons"-Flaschen), so ist dies mit einiger Skepsis aufzunehmen. 100 Jahre im Faß aufbewahrter Kognak könnte niemand mehr begeistern, für den Flaschenkognak kann aber nur der „Jahrgang" von Bedeutung sein, nicht mehr die Anzahl der Jahre.

Charente-Kognak. E. Kayser und A. Demolon (C. r. 1907, 205) versetzten Most mit Charente-Hefen und untersuchten den Wein nach 1 bis 8 Monaten:

	Ernte 1903		Ernte 1905		Eaux-de-vie de Cognac nach Rocques	
Rebe	Gemisch von Colombard + Folle blanche	Folle blanche	Folle blanche			
Alter	8 Monate mg	8 Monate mg	1 Monat mg	4 Monate mg	Mittel mg	Maximum mg
	Für 100 Alkohol à 100 Proz.					
Säuren	36,9	14,7	12,0	48,8	66,16	205,31
Aldehyde	448,7	434,8	391,8	792,0	22,61	49,99
Furfurol	0,8	1,2	1,5	0,9	1,88	2,71
Ester	47,3	55,8	50,4	88,7	143,45	198,34
Höhere Alkohole	589,7	396,0	366,0	342,1	191,15	304,54

Die Aldehyde im Weine vermehren sich also schneller als die des Kognaks im Faß. Bleibt also der Wein bei Sauerstoffzutritt, jedoch vor fremder Infektion geschützt auf der Hefe liegen, so wird die Bildung einer beträchtlichen Menge von Aldehyden begünstigt, die auf die Tätigkeit der aeroben Hefe zurückzuführen ist. Die Bildung von Äthern aber

wird unter diesen Bedingungen vermindert. Diese Oxydation hat eine nur schwache Säurebildung zur Folge, jedoch scheint eine solche beim Altwerden des Kognaks im Fasse begünstigt zu werden. Gedämpftes Licht begünstigt die Intensität der alkoholischen Gärung und damit Hand in Hand gehend die Bildung von höheren Alkoholen. Die in sterilisierten Most eingeimpften Reinhefen bilden immer höhere Alkohole, und es ist daher falsch, wenn man durch Anwendung von Reinhefen deren Entstehen zu vermeiden glaubt. Jene steht vielmehr mit der Ernährung der Hefe im engsten Zusammenhang. Es spielt daher bei ihrer Bildung die Zusammensetzung des Nährmediums die Hauptrolle. Die Moste der Charente scheinen für deren Entstehung ganz besonders geeignet zu sein. Soweit Vergleichsbedingungen überhaupt möglich sind, läßt sich konstatieren, daß die Menge der gebildeten höheren Alkohole proportional der Vermehrung der Hefe ist, d. h. mit der Größe der Hefeernte steigt (Ann. brasser. 1907; Z. Brauw. 1907, 596).

Die Destillation der Weine im Vakuum in der Kälte (bis 30°) empfehlen Ch. Gérard und Truchon (Mon. sc. 21, 441). Der erhaltene Branntwein hat vorzüglichen Geschmack und Geruch; zurück bleibt alkoholfreier Wein.

Arrak und Rum enthalten nach J. Boes (Apoth. 1907, 56) Amine.

Branntwein aus Bataten wird auf der Insel Hachijo (Japan) hergestellt. K. Saito (Centr. Bakt. 1907, 30) untersuchte die verwendete Hefe.

Agavenbranntwein wird in Mexiko hergestellt. Agave americana wird geröstet, zerkleinert und der Selbstgärung überlassen. Nachdem die Gärung verlaufen ist, wird die Maische auf drei stufenförmig stehenden Blasen ohne Dephlegmation abdestilliert. Der Branntwein hat eine Stärke von 54 bis 57° Tralles und kommt so in den Handel. (Z. Spirit. 1907, 11 u. 268).

Die Untersuchung der Trinkbranntweine bespricht H. Kreis (Chemzg. 1907, 999) und E. A. Mann (J. Chemical 1907, 287), C. H. Bedford (J. Chemical 1907, 123) die Bestimmung der höheren Alkohole im Spiritus, J. Fleischer (Chemzg. 1907, 665) die Bestimmung von Alkohol und Äther in Gemischen.

Die Anwendung des Eintauchrefraktometers im Brennereibetriebe schildert A. Frank (Chemzg. 1907, 257 u. 791).

Torfspiritus. Nach Pique (Bull. Assoc. 1907, 1720) wird Torf mit verdünnter Schwefelsäure unter Druck gekocht 2,5 bis 7 Proz. Zuckerarten liefern, davon 0,5 bis 0,8 Proz. Pentosen (aus den besonders in den oberen Schichten vorhandenen Pentosanen) und 2 bis 6 Proz. vergärbare Zucker (aus der Cellulose); zur Vergärung der sehr sauren Lösungen müssen besonders gezüchtete Hefen der Rasse Sacchar. ellipsoideus verwendet werden.

Herstellung von Spiritus aus Torf. H. Schreiber (Österr. Moorzft. 7, 182) bespricht die verschiedenen Vorschläge; Wettbewerbung mit Kartoffelspiritus ist zweifelhaft.

Verfahren zur Herstellung von Denaturierungsmitteln aus Rückständen der Destillation von Holz zwecks Leuchtgasgewinnung von P. Ljubimoff und F. Engel (D. R. P. Nr. 183139) ist dadurch gekennzeichnet, daß die zwischen 38 und 90° übergehende Fraktion aus dem Gaswaschwasser und die zwischen 68 und 185° übergehende Fraktion aus den teerigen Rückständen in den Gasleitungen aufgefangen und jede für sich oder beide im Gemisch zum Denaturieren verwendet werden.

Verfahren zur Herstellung eines als Denaturierungsmittel geeigneten Ketongemisches von H. Breda (D. R. P. Nr. 181177) ist dadurch gekennzeichnet, daß das aus den alkalischen Waschwässern geeigneter Petroleumsorten gewonnene Gemisch von Naphthensäuren in das Gemisch der entsprechenden Calciumsalze übergeführt und trocken destilliert wird.

Die Verwendung von Spiritus für Motoren in Frankreich bespricht Lumet (Z. Spirit. 1907, 533 u. 545). Für ein Stundenpferd waren 0,5 bis 0,7 *l* erforderlich.

Spirituslampen erfordern nach O. Mohr (Z. Spirit. 1907, 510) für 100 Kerzen 0,20 bis 0,66 *l* Spiritus.

Anleitung für die Untersuchung von Trinkbranntwein auf einen Gehalt an Denaturierungsmitteln. (Ausgearbeitet in der Technischen Prüfungsstelle des Reichsschatzamtes.)

Vorbemerkung. Von den Denaturierungsmitteln, die in den aus denaturiertem Branntwein etwa hergestellten Trinkbranntweinen enthalten sein können, wird in der Regel nur das allgemeine Mittel in Frage kommen, bei dessen Verwendung 100 *l* Alkohol mit 2,5 *l* eines Gemisches von vier Raumteilen Holzgeist und einem Raumteil Pyridinbasen vermischt werden.

Die unter II folgende Anweisung nimmt daher nur auf die Hauptbestandteile des allgemeinen Mittels Rücksicht. In Ausnahmefällen können jedoch auch andere Denaturierungsmittel zu berücksichtigen sein, die in den Branntweinsteuer-Ausführungsbestimmungen (8. Teil: Befreiungsordnung § 3 und § 4, sowie Anlage 2 und 9) aufgeführt und beschrieben sind.

I. Probeentnahme. Von jedem der zu untersuchenden Trinkbranntweine ist eine Probe von 2 *l* in der ursprünglichen Verpackung oder in sorgfältig gereinigten Glasflaschen, die mit ungebrauchten Korkstopfen zu verschließen sind, zu entnehmen. Der Verschluß ist gegen unbefugtes Öffnen zu sichern. An jeder Flasche ist ein Zettel zu befestigen, der die Handelsbezeichnung des Trinkbranntweins, den Namen und Wohnort des Händlers, den Preis, den Tag der Entnahme und die Unterschrift des Entnehmenden trägt. Im übrigen sind die für die Entnahme von Proben zur amtlichen Untersuchung etwa erlassenen Bestimmungen zu beachten.

II. Untersuchung. Vorbemerkung. Die Untersuchung der Trinkbranntweine hat sich auf die Feststellung der folgenden Punkte zu erstrecken: 1. Äußere Eigenschaften. Verhalten gegen blaues und rotes Lackmuspapier. 2. Alkoholgehalt. 3. Gehalt an Bestandteilen des allgemeinen Denaturierungsmittels (Holzgeist und Pyridinbasen).

Sonstige Untersuchungen, soweit solche nicht etwa für die amtliche Überwachung des Verkehrs mit Nahrungsmitteln u. s. w. erforderlich sind, insbesondere auch Prüfungen auf Bestandteile der besonderen Denaturierungsmittel, sind nur auf Grund ausdrücklicher Anordnungen vorzunehmen. In allen Fällen ist zu beachten, daß das Denaturierungsmittel oder einzelne seiner Bestandteile oft nur

noch in äußerst geringen Mengen in dem zu untersuchenden Trinkbranntwein enthalten sein können.

Bei der Untersuchung eines Trinkbranntweins soll zunächst auf Aceton geprüft werden (siehe II, 3, a, α). Ferner sollen 500 cc des Trinkbranntweins nach Zusatz von Schwefelsäure abdestilliert und der Rückstand zur Prüfung auf Pyridinbasen mit verwendet werden (siehe II, 3, b). Ergeben beide Prüfungen übereinstimmend die Gegenwart oder die Abwesenheit von Denaturierungsmitteln, so kann von der weiteren Untersuchung auf Methylalkohol abgesehen werden. Anderenfalls ist das Destillat aus den erwähnten 500 cc zur Prüfung auf Methylalkohol zu verwenden (siehe II, 3, a, β). Sind neben den vorgeschriebenen Untersuchungsverfahren oder — aus besonderen Gründen — an deren Stelle andere, hier nicht angegebene Verfahren angewendet worden, so sind diese und ihre Ergebnisse, sowie die Gründe ihrer Anwendung gleichfalls mitzuteilen.

1. Ausführung der Untersuchung. Die Färbung des Trinkbranntweins ist zu berücksichtigen und zu verzeichnen. Ferner ist auf Geruch und Geschmack zu prüfen. Außerdem ist das Verhalten des Trinkbranntweins gegenüber Lackmuspapier festzustellen.

2. Die Ermittelung des Alkoholgehaltes. Hierfür sind die in der Bekanntmachung betreffend Vorschriften für die chemische Untersuchung des Weines in Absatz II Ziffer 2 (Centralbl. f. d. Deutsche Reich, 1896, S. 197) vorgeschriebenen Verfahren anzuwenden.

3. Nachweis eines Gehaltes an Bestandteilen des allgemeinen Denaturierungsmittels. a) Nachweis des Holzgeistes. α) Prüfung auf Aceton. Für den Nachweis des Acetons werden 500 cc der zu untersuchenden Probe in einem etwa 750 cc fassenden Glaskolben mit 10 cc N-Schwefelsäure versetzt und nach Zugabe von Siedesteinchen unter Verwendung eines einfachen Destillationsaufsatzes von etwa 20 cm Länge und eines absteigenden Kühlers von etwa 25 cm Länge auf dem Wasserbade destilliert. Für die Verbindung der Glasteile des Destillationsgerätes sind Glasschliffe anzuwenden. Als Vorlage dient ein in cc geteilter Meßcylinder. Die Destillation ist zu unterbrechen, wenn die Raummenge des Destillates etwa zwei Dritteile der in den 500 cc des betreffenden Trinkbranntweins enthaltenen Alkoholmenge beträgt. Der Rückstand im Kolben wird zum Nachweise von Pyridinbasen verwendet (siehe II, 3, b).

Das etwa 100 bis 150 cc betragende Destillat wird samt einigen Siedesteinchen in einen kleineren Kolben gegeben und mit Hilfe eines wirksamen, keine flüchtigen Bestandteile zurückhaltenden Fraktionieraufsatzes (z. B. des von Vigreux erfundenen) am absteigenden Kühler mit Vorstoß auf dem Wasserbade nochmals sorgfältig einer fraktionierten Destillation unterworfen. Auch hierbei sind für die Verbindung der Glasteile des Destillationsgerätes Glasschliffe zu verwenden. Die Fraktionierung wird in der Weise vorgenommen, daß von der langsam in Tropfen übergehenden Flüssigkeit jedesmal etwa soviel wie die Hälfte des Kolbeninhalts beträgt, aufgefangen und sodann aus einem anderen Kölbchen erneut mit dem gleichen Fraktionsaufsatze fraktioniert wird. Hiermit wird fortgefahren bis man ein Destillat von etwa 25 cc erhalten hat. Dieses wird schließlich nochmals fraktioniert und nun der erste übergehende cc in einem mit Glasstopfen verschließbaren Probiergläschen gesondert aufgefangen, ebenso auch der zweite in einem anderen Probiergläschen. Dann destilliert man noch 10 cc ab und verwahrt diese unter Verschluß. Zu dem Inhalte der beiden Probiergläschen wird je 1 cc Ammoniakflüssigkeit von der Dichte 0,96 unter Umschütteln gegeben. Dann werden die Röhrchen verschlossen und 3 Stunden beiseite gestellt. Nach Verlauf dieser Zeit wird in jedes Probiergläschen je 1 cc einer 15proz. Natronlauge, sowie je 1 cc einer frisch bereiteten $2^1/_2$proz. Nitroprussidnatriumlösung gegeben. Bei Gegenwart von Aceton entsteht in beiden oder mindestens in dem Probiergläschen, das den zuerst übergegangenen cc des Destillates enthält, eine deutliche Rotfärbung, die auf tropfenweisen und unter äußerer Kühlung erfolgenden vorsichtigen Zusatz von 50proz. Essigsäure in Violett übergeht. Ist Aceton nicht vorhanden, so tritt,

selbst bei Anwesenheit von Aldehyd, höchstens eine goldgelbe Färbung auf, die auf Essigsäurezusatz verschwindet oder in ein mißfarbenes Gelb umschlägt.

β) Prüfung auf Methylalkohol. Für den Nachweis des Methylalkohols werden weitere 500 cc des zu prüfenden Trinkbranntweins in der soeben beschriebenen Weise nach Zusatz von Schwefelsäure auf dem Wasserbade destilliert. Der Rückstand im Kolben wird für den Nachweis des Pyridins verwendet (siehe Vorbemerkungen und unten). Das alkoholische Destillat wird wieder in der gleichen Weise, wie vorhin angegeben, einer fraktionierten Destillation unterworfen. Beträgt die Menge des Destillats etwa 25 cc, so wird es mit der bei der Prüfung auf Aceton noch erhaltenen Endfraktion (10 cc) gemischt. Aus diesem Gemische wird ein Vorlauf von 10 cc herausfraktioniert und nach dem von K. Windisch umgearbeiteten Verfahren nach Riche und Bardy auf die Anwesenheit von Methylalkohol in folgender Weise geprüft:

Der erhaltene Vorlauf wird in einem Kölbchen mit Rückflußkühler mit 15 g gepulvertem Jod und 2 g amorphem Phosphor versetzt. Nach Beendigung der heftigen Umsetzung werden die entstandenen Alkyljodide auf dem Wasserbade am absteigenden Kühler abdestilliert und in einem kleinen 30 bis 40 cc destilliertes Wasser enthaltenden Scheidetrichter aufgefangen. Die ein schweres, schwach rötliches Öl bildenden Alkyljodide werden nach beendeter Destillation in ein etwa 100 cc fassendes Kölbchen mit nicht zu weitem Hals abgelassen, in dem sich 6 cc frisch destilliertes Anilin befinden. Nach dem Aufsetzen eines als Kühler dienenden langen Glasrohres erwärmt man das Kölbchen auf dem Wasserbade 10 Minuten lang auf 50 bis 60°, wobei eine heftige Umsetzung eintritt, nach deren Beendigung der Kolbeninhalt zu einem Kristallbrei erstarrt. Dann fügt man etwa 30 bis 40 cc siedendes Wasser hinzu und kocht nach Zugabe von Siedesteinchen so lange, bis die Lösung klar geworden ist. Durch Zusatz von 20 cc 15proz. Natronlauge scheidet man die entstandenen Basen ab, bringt sie durch Wasserzugabe in den Hals des Kölbchens, läßt sie sich dort klären und hebt sie dann ab. Zur Oxydation der Basen dient ein Gemisch von 2 g Chlornatrium und 3 g Kupfernitrat mit 100 g Sand. Man verreibt diese Stoffe gleichmäßig, trocknet das Gemisch bei 50° und zerdrückt die zusammengebackenen Klümpchen. 10 g dieses Gemisches bringt man in ein 2 cm weites Probierröhrchen, läßt 1 cc der erhaltenen Basen darauf tropfen, mischt das Ganze mit einem Glasstabe gut durch und erhitzt 10 Stunden lang im Wasserbade auf 90°. Dann zerreibt man den eine schwarze, zusammengebackene Masse darstellenden Rohrinhalt in einer Porzellanschale, kocht ihn mit 100 cc absolutem Alkohol kurz auf, filtriert durch ein Faltenfilter und löst 1 cc des Filtrates in 500 cc destilliertem Wasser auf. Bei Gegenwart selbst geringer Mengen von Methylalkohol ist diese Lösung deutlich violett gefärbt. Reiner Äthylalkohol gibt nur eine ganz schwach rötlichgelb gefärbte Lösung. Es sind stets mit reinem Äthylalkohol, gegebenenfalls auch mit selbst hergestellten Mischungen von Methyl- und Äthylalkohol Gegenversuche anzustellen.

b) Nachweis von Pyridinbasen. Die bei der Prüfung auf Aceton und Methylalkohol erhaltenen entgeisteten sauren Rückstände eines Liters Trinkbranntwein werden in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bis auf etwa 10 cc oder bei hohem Extraktgehalt bis zur Dickflüssigkeit eingeengt. Der Schaleninhalt wird mittels destillierten Wassers in ein etwa 100 bis 150 cc fassendes Rundkölbchen übergespült, auf dieses ein Kugelaufsatz, wie er bei der Kjeldahl-Bestimmung üblich ist, aufgesetzt und an einen absteigenden Kühler angeschlossen. Das Ende des Kühlers trägt einen Vorstoß, der in ein 10 cc N-Schwefelsäure enthaltendes Porzellanschälchen hineinragt. In das Destillationskölbchen werden einige Siedesteinchen gegeben und sein Inhalt wird durch Zusatz von 20 cc 15proz. Natronlauge alkalisch gemacht. Man destilliert dann unter Verwendung eines Baboschen Siedebleches mittels freier Flamme etwa die Hälfte der im Kölbchen enthaltenen Flüssigkeit ab. Nach beendeter Destillation wird der Inhalt des Porzellanschälchens auf dem Wasserbade bis auf etwa 5 cc eingeengt. Nach dem Erkalten wird dieser Rückstand mit neutral reagierendem Calciumcarbonat übersättigt, wobei die Gegenwart von Pyridinbasen sich oft schon durch den Geruch bemerkbar

macht. Der Schälcheninhalt wird, nötigenfalls unter Zugabe von wenig destilliertem Wasser, auf eine in einem Trichter befindliche und mit Filtrierpapier belegte kleine Wittsche Saugplatte gebracht und nach dem Aufsetzen des Trichters auf ein mit seitlichem Sauganeatz versehenes Probiergläschen mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe kräftig abgesaugt. Das etwa 3 cc betragende klare Filtrat wird in ein gewöhnliches Probiergläschen übergeführt, zunächst mit 5 bis 6 Tropfen einer 5proz. Bariumchloridlösung versetzt und der entstandene Niederschlag durch ein gehärtetes Filter abfiltriert. Das völlig klare Filtrat, welches durch Zusatz eines weiteren Tropfens Bariumchlorid nicht getrübt worden darf, wird alsdann mit 1 bis 2 Tropfen einer heiß gesättigten und wieder erkalteten wässerigen Cadmiumchloridlösung versetzt. Bei Gegenwart von Pyridinbasen entsteht sehr bald (oft aber erst auch nach zwei- bis dreitägigem Stehen) eine weiße kristallinische Fällung. Zur Unterscheidung von zuweilen eintretenden, durch die Gegenwart anderer basischer Stoffe in Trinkbranntweinen verursachten Fällungen bringt man eine geringe Menge des erhaltenen Niederschlages mit Hilfe eines Glasstabes aus dem Probiergläschen auf einem Objektträger unter das Mikroskop. Bei etwa 100- bis 150facher Vergrößerung betrachtet erscheinen die Kristalle des Pyridin-Cadmiumchlorids als spießige, oft sternförmig gruppierte Nadeln. Als weiteres Erkennungsmerkmal dient der Geruch nach Pyridinbasen, der auftritt, wenn man eine kleine Probe des abfiltrierten Niederschlages mit einem Tropfen Natronlauge in einem verschlossenen Probiergläschen erwärmt und dann den Stopfen entfernt.

Der Nachweis der Verwendung von denaturiertem Branntwein gilt als erbracht, wenn in dem untersuchten Trinkbranntwein von den drei vorstehend behandelten Bestandteilen des allgemeinen Denaturierungsmittels (Aceton, Methylalkohol, Pyridinbasen) mindestens zwei unzweifelhaft festgestellt worden sind.

Statistik.

Für Deutschland liegt die Statistik des letzten Jahres noch nicht vor (vgl. J. 1906, 373).

Spiritusproduktion von Österreich (vgl. J. 1906, 379):

	Österreich	Ungarn
	Menge in hl zu 100 Proz.	
1901/02	1 481 101	959 272
1902/03	1 383 167	953 124
1903/04	1 453 340	1 045 703
1904/05	1 426 858	953 579
1905/06	1 609 211	973 447

Frankreich vom 1. Oktober 1906/07:

I. Gewerbliche Brennereien:

	1906/07	1905/06
Erzeugung von Alkohol aus		
Wein	218 687 hl	186 299 hl
Obstwein	3 951	22 193
Trebern	22 045	65 296
mehligen Stoffen	462 524	361 314
Rüben	1 131 685	1 103 339
Melasse	491 912	788 747
anderen Stoffen	178	1 051
Gesamterzeugung	2 330 982 hl	2 528 239 hl

II. Eigenbrenner (bouilleurs de cru) (nach Schätzung):

	1906/07	1905/06
Erzeugung von Alkohol aus		
Wein	56 000 hl	35 598 hl
Obstwein	76 000	20 778
Trebern	122 000	76 277
Gesamterzeugung	254 000 hl	132 653 hl

Seitens der gewerblichen und der nicht gewerblichen (Eigen-) Brenner zusammen wurden im Berichtsjahre 2 584 982 hl r. A. gegen 2 660 892 hl r. A. im Jahre zuvor gewonnen, 75 910 hl weniger als im letzteren.

In Schweden wurde erzeugt:

1896/97	von	123	Brennereien	35 974 082 Liter à 50 Proz.
1897/98	„	126	„	36 953 100
1898/99	„	131	„	46 713 009
1899/1900	„	131	„	45 088 753
1900/01	„	127	„	45 866 202
1901/02	„	135	„	49 335 808
1902/03	„	136	„	37 293 761
1903/04	„	137	„	38 035 596
1904/05	„	130	„	39 117 217
1905/06	„	128	„	37 095 506

An Rohstoffen

	1905/06	1904/05
Weizen	189 140 k	1 704 853 k
Roggen	4 648 570	4 423 960
Gerste	9 657 087	10 126 505
Mischgetreide	4 889 316	5 143 835
Hafer	459 073	491 178
Mais	1 593 604	14 560 773
Buchweizen	106 600	102 780
Reis (Paddy)	52 430	103 775
Getreide überhaupt	21 595 820 k	36 657 659 k
Kartoffeln	1 746 735 hl	1 081 401 hl
Rüben	146 406 „	151 237 „
Melasse	1 946 543 k	3 078 178 k
Stärke	367 950 „	192 847 „

Der Trinkverbrauch wird für das Kalenderjahr 1906 auf insgesamt 39 361 649 (1905: 37 314 693) Liter à 50 Proz. und für den Kopf der Bevölkerung auf durchschnittlich 7,2 (1905: 7,1) Liter à 50 Proz. berechnet. (Vgl. Z. Spirit. 1907, 445.)

In den Niederlanden wurden erzeugt:

1901	713 000 hl von 50 Proz.
1902	709 000
1903	693 000
1904	735 000
1905	703 000

Belgien:

1901	737 000 hl von 50 Proz.
1902	657 000
1903	492 000
1904	658 000
1905	619 000

Großbritannien lieferte Gallonen Normalstärke (à 2,61 *l* r. A.):

Jahr, endigend am 31. März	England	Schottland	Irland	Zusammen
1896/97	11 821 182	28 518 681	14 282 843	54 622 706
1902/03	11 295 563	26 007 569	12 441 298	49 744 430
1903/04	11 694 851	27 110 977	13 010 772	51 816 600
1904/05	12 156 652	25 185 235	11 798 155	49 140 042
1905/06	12 750 749	23 812 839	12 650 577	49 214 165
1906/07	13 424 854	24 839 870	12 053 184	50 317 908

Rußland. Im Jahre 1905/06 wurden 91 043 536 Wedro (à 12,3 *l*) Branntwein zu 40 Proz. erzeugt (also 4 479 342 hl r. A.). Verkauft wurden 1905 in 65 Gouvernements und 10 Gebieten, wo das Monopol bestand, 75 037 174 Wedro zu 40 Proz., im Jahre vorher um 4 725 496 Wedro weniger. — Die Bruttoeinnahmen beliefen sich 1905 auf 612 487 890 Rubel und die Nettoeinnahmen auf 443 253 011 Rubel.

Der Durchschnittsverbrauch pro Kopf in gewöhnlicher Verkaufsware betrug 0,567 Wedro oder etwa 11 Flaschen zu $^{1}/_{20}$ Wedro.

Rumänien lieferte 1905/06 109 600 hl r. A.

Die Spirituserzeugung in den Vereinigten Staaten betrug:

1901/02	132 844 000	Probe-Gallonen	=	2 524 000	hl r. A.
1902/03	148 207 000	„	=	2 815 900	„
1903/04	139 505 000	„	=	2 650 500	„
1904/05	153 259 000	„	=	2 911 900	„
1905/06	150 110 000	„	=	2 852 000	„

Der Branntweinverbrauch auf den Kopf der Bevölkerung betrug:

1901/02 . .	1,36	Probe-Gallonen	=	2,58	hl r. A.
1902/03 . .	1,46	„	=	2,77	„
1903/04 . .	1,48	„	=	2,81	„
1904/05 . .	1,45	„	=	2,75	„
1905/06 . .	1,51	„	=	2,86	„

IV. Gruppe.

Faserstoffe, Färberei.

Tierische Faserstoffe.

Wollproduktion der Welt. Auf der Ausstellung zu Tourcoing waren nach E. Justin-Mueller (Färbz. 1907, 1) folgende Angaben gemacht. Die jährliche Wollproduktion beträgt 1 214 000 t, davon fallen

auf Europa 428 500 t, worunter

Deutschland	22 500 t
Frankreich	47 000
England	63 500
Italien	10 000
Österreich	29 000
Rußland	163 500
Spanien	46 500
Türkei	30 500
Andere Länder	16 000

auf Asien 124 000 t, worunter

Indien (englisch)	38 500 t
Rußland	27 000
Central-Asien	21 000
China	16 000
Türkei	15 000
Andere Länder	6 500

auf Afrika 61 000 t, worunter die

Kapkolonie	45 000 t
Algerien-Tunis	14 000
Andere Länder	2 000

auf Nord-Amerika 138 500 t, worunter die

Vereinigten Staaten	131 000 t
die engl. Besitzungen	5 500
Mexiko	2 000

auf Süd-Amerika 231 000 t, worunter

Argentinien	161 500 t
Uruguay	43 500
Andere Länder	26 000

auf Oceanien und Australien 231 000 t.

Schafe sind darnach vorhanden (in 1000 Stück):

Schlesien[1]	11 309
Irland	31 054
Rußland	44 665
Frankreich	21 445
Spanien	13 359
Algerien	7 435
Tunis	761
Bagdad	2 037
Indien	16 875
Ver. Staaten v. Nord-Amerika	37 657
Buenos-Aires	75 000
Chile	2 500
Montevideo	16 397
Uruguay-Lincoln	16 397
Neu-Seeland	19 347

Apparat zur Gewinnung von Potaschelösung aus roher Wolle, in dem die auf einer gelochten Platte vorwärts bewegte Wolle kontinuierlich mit Potaschelaugen von abnehmender Konzentration zuletzt mit Wasser überschüttet und der Zufluß des Wassers mit Hilfe eines von dem spezifischen Gewichte der den Apparat verlassenden Potaschenlauge abhängigen Schwimmers geregelt wird, von F. Bernhardt (D. R. P. Nr. 175 421 und 177 520), ist dadurch gekennzeichnet, daß die unterhalb der gelochten Platte hintereinander angeordneten Entnahmebehälter stufenförmig niedriger werdende Trennungswände besitzen, so daß bei Eröffnung des Abflusses für gradige Lauge und Zufluß reinen Wassers die Laugen direkt in den jeweilig vorhergehenden Behälter von oben überströmen und der tarierte Schwimmer den Wasserzufluß direkt beeinflußt.

Chlorierung der Wolle. Versuche von L. Vignon und J. Mollard (Z. angew. 1907, 313) ergaben, daß die Wolle, wenn sie der Einwirkung von Chlor ausgesetzt wird, neue Eigenschaften annimmt. Sie verliert an Gewicht, die Dehnbarkeit und Festigkeit zeigt im ganzen eine Abnahme. Die Wolle netzt sich sehr leicht, sie färbt sich leichter und führt zu tieferen, glänzenderen Tönen, sie ist auch beträchtlich weniger einlaufend geworden. Die verschiedenen Bedingungen, unter welchen die Chlorversuche durchgeführt werden, ergaben Erscheinungen, welche von der Stärke und der Art der Einwirkung des Chlors abhängig waren. — Es ist anzunehmen, daß sich das Chlor nicht in dauerhafter, endgültiger Weise mit der Wolle vereinigt, wenn es auch durch seine charakteristischen Reaktionen, Jodstärkereaktion, mit Hilfe von Bromsalzen, Jodsalzen nachweisbar haftet. Diese Reaktionen verschwinden, wenn man die chlorierte Wolle der Einwirkung eines Chlorzerstörungsmittels, wie Natriumbisulfit aussetzt, wobei aber die Wolle die einmal

1) Das übrige Deutschland hat doch auch Schafe, und doch hatte ganz Deutschland im Jahre 1904 nur 7,9 Millionen Schafe, jetzt noch weniger. Vgl. F. Fischer: Die Industrie Deutschlands und seiner Kolonien. 2. Aufl. (Leipzig 1908) S. 34.

angenommenen Eigenschaften beibehält. Es scheint jedoch, daß das Chlor in der Art wirksam ist, daß es durch Oxydationswirkung zur Bildung von Chlorwasserstoff Veranlassung gibt, dabei zur Veränderung des Moleküls führend, welches beträchtlich angegriffen zu werden scheint. Die Einwirkung kann in gewissen Fällen bis zu den äußersten Spaltungsprodukten der Albuminoide gehen, Ammoniak, Oxalsäure. Bei den Vorgängen im Großen ist die Chlorwirkung begrenzt, sie ist aber nichtsdestoweniger hinreichend, um die vorspringenden Schuppen zu zerstören und dadurch, wie es scheint, die Filzfähigkeit und das Einlaufen zu vermindern. Endlich könnte man in der Aufspaltung gewisser Ketten von Amidosäuren und durch die damit eintretende Zunahme der sauren und basischen Eigenschaften einen Grund für das Anwachsen der Färbeeigenschaften, welches man bei der chlorierten Wolle beobachtet, erblicken.

Wollschmelzöle. S. Kapf (Leipz. Textil. 1907, 56) empfiehlt die Mischung der Hansa in Hemelingen, welche aus Stearinsäureamiden und -aniliden besteht. Diese Fettstoffe können mit Wasser zu einer pastenartigen Masse aufgequollen werden, welche, mit Öl und Wasser verkocht, feinste Emulsionen gibt, die sich mit 10 bis 30 Proz. Gehalt verschiedener Öle monatelang gut halten. Infolge der feinen Verteilung wirkt das Fett ausgezeichnet und man braucht verhältnismäßig geringe Mengen davon. — Vielfach beurteilt man den Wert eines Spinnöls nach seinem Gehalt an unverseifbarem Öl. Tatsächlich ist unverseifbares Öl leicht aus der Ware zu entfernen, es kostet nur Seife und Zeit, und man zieht deshalb meist Olivenöl und Olein (Ölsäure) vor. Ein guter billiger Ersatz des Olivenöls ist das Erdnußöl, welches jetzt viel gebraucht wird. Billiger als beide ist Olein, welches sich schon in der Kälte leicht mit Soda verseift und daher schnell auszuwaschen ist. Da es aber bei Wollwaren nicht nur auf Reinheit, sondern auch auf weichen Griff und dergl. ankommt, welcher durch die Soda beeinträchtigt und durch Seife gehoben wird, so geht man immer mehr dazu über, selbst billige Waren mit Seife zu waschen, anstatt sie durch falsche Sparsamkeit zu entwerten.

Seide enthält nach E. Fischer (Ber. deutsch 1907, 1501) Serin.

Spinnenseide. E. Fischer (Z. physiol. 53, 126) untersuchte die Spinnfäden von Nephila madagascarensis, einer großen Spinne aus den Wäldern von Madagaskar, die 150 bis 600 m Seidenfaden liefert. 100 T. trockne Spinnseide gaben bei der Hydrolyse mit Säuren: 35,13 T. Glykokoll, 23,4 T. d-Alanin, 1,76 T. l-Leucin, 3,68 T. Prolin, 8,2 T. l-Tyrosin, 11,7 T. d-Glutaminsäure, 5,24 T. Diaminosäuren, 1,16 T. Ammoniak, 0,66 T. Fettsäuren, 0,59 T. Asche beim Glühen. Der orangegelbe Farbstoff wird durch Alkalien intensiver, verschwindet aber bei der Einwirkung von Säuren, ohne zerstört zu werden; er verhält sich also wie ein Indikator der Alkalimetrie. Die Spinnenseide unterscheidet sich von der gewöhnlichen Seide durch den Mangel an wasserlöslichen Substanzen (Seidenleim). Sie zeigt große Ähnlichkeit mit dem Seidenfibroin, und

enthält annähernd die gleiche Menge an Glykokoll, Alanin, Tyrosin und Leucin. Hervorzuheben ist der ziemlich große Gehalt der Spinnenseide an Glutaminsäure, die in dem Seidenfibroin bisher nicht beobachtet wurde. Serin wurde in der Spinnenseide nicht gefunden, während es im Seidenfibroin in ziemlich beträchtlicher Menge vorhanden ist. Auch Phenylalanin scheint in der Spinnenseide sich nicht zu finden. Trotz dieser Unterschiede ist im großen und ganzen die Spinnenseide dem Seidenfibroin chemisch sehr nahe verwandt.

Zum Entbasten von Seidengeweben verwenden Gebr. Schmid (D. R. P. Nr. 180 971) einen Kessel mit Rollen zur Führung der Gewebe.

Verfahren zum Entbasten von Rohseide, Rohseidenabfällen, Gespinsten und Geweben aus diesen Stoffen von Gebr. Schmid (D. R. P. Nr. 179 229) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Seide in Gegenwart von Dampf und Luft mit Seifenschaum behandelt und hierauf mit kaltem oder warmem Wasser gewaschen wird.

Verfahren zur Behandlung von Seide mit Metallsalzen und mit Eiweißstoffen der Jochen Silk Weighting Comp. (D. R. P. Nr. 175 347) besteht darin, daß die Seide zuerst der Einwirkung eines Metallsalzbades in gewöhnlicher Weise unterworfen, daß sie dann gewaschen, dann in einem Bad, das aus einer alkalischen Lösung eines Eiweißstoffes und Natriumphosphat besteht, behandelt und dann wieder gewaschen wird.

Verfahren zum Beschweren von Seide von P. Heermann (D. R. P. Nr. 179 498) ist dadurch gekennzeichnet, daß die rohe oder beliebig vorbehandelte Seide mit einer Lösung behandelt wird, welche man in der Weise herstellt, daß einer Auflösung von Stannichlorid ($SnCl_4$) schwefligsaure Alkalisalze zugesetzt werden.

Verfahren zur Erhöhung der Festigkeit zinnbeschwerter Seide der Società anonima cooperativa a Capitale illimitato per la Stagionature e l'Assaggio delle Sete ed Affini (D. R. P. Nr. 189 227). Die Seidensträhne werden in eine Lösung von Thioharnstoff getaucht, welcher eine geringe Menge einer Säure beigemengt sein kann, um die Seide griffig zu erhalten, wenn die Strähnen an die Luft gebracht und getrocknet werden. Die anzuwendenden Mengen können zwischen $^1/_4$ bis 5 Proz. wechseln.

Nach ferneren Angaben derselben (D. R. P. Nr. 190 448) wird die Seide mit Hydrochinon und dessen Derivaten, insbesondere mit Hydrochinonsulfosäure behandelt.

Seidenerschwerung. Nach K. Schwarz (Färbz. 1907, 49) kann man vorläufig die hocherschwerten Seiden noch nicht entbehren, solange der Verbrauch an den billigen, wenig soliden Seidenstoffen festhält. Eine Änderung wird erst eintreten, wenn die Mode sich wieder allgemein den seidenen Kleidern zuwendet. Solange die seidene Bluse das Feld beherrscht, ist an eine Änderung der jetzigen Zustände nicht zu denken.

Seidenerschwerung. Nach R. Sander (Färbz. 1907, 305) ist dem kaufenden Publikum klar zu machen, daß niemand heute für den Preis von 2 Mk. für 1 m einen Seidenstoff liefern kann, der sich gut trägt, wie der landläufige Ausdruck heißt. In Bezug auf Haltbarkeit können nur sehr geringe Ansprüche daran gestellt werden, heute um so geringere, als die Rohseide um 60 Proz. stieg und Farblöhne, Weblöhne, Appreturlöhne ebenfalls wesentlich in die Höhe gingen. Ein Stoff, der im vorigen Jahre 2 Mk. kostete, ist heute unter 2,80 Mk. nicht herzustellen, er ist darum noch keine Spur solider! — Wer große Ansprüche an einen Seidenstoff stellen will, muß heute zwischen 4 und 5 Mk. für 1 m anlegen. Selbst diese Preislage entbindet den Käufer nicht, den Stoff bez. das Kleidungsstück mit der größten Vorsicht zu behandeln. Es soll nicht mehr als unbedingt nötig dem Licht und der Luft ausgesetzt werden. Bei anhaltender großer Trockenheit sind feuchte Tücher an dem Aufbewahrungsort anzubringen, um der Seide ihre Elastizität zu erhalten. Nicht selten wird der Seidenstoff weniger durch das Tragen als durch die falsche Behandlung abgenutzt. — Durch Schweiß entstandene Defekte selbst geringfügiger Art sind nicht mehr gut zu machen. Insbesondere bei Schweißflecken muß jede Verantwortlichkeit abgelehnt werden. Der Schweiß ist der schlimmste Feind des Seidenstoffes, er zerstört den Faden vollständig.

Zum Veredeln beschwerter Seide empfiehlt L. Heller (Färbz. 1907, 145) das Diastofor.

Analyse der beschwerten Seiden. Nach G. Gianoli (Chemzg. 1907, 241) genügt die Flußsäurebehandlung nicht zur Lösung der Zinnbeschwerung; das sicherste Verfahren ist die Stickstoffbestimmung. — Die Analyse der Seidenerschwerung bespricht eingehend E. Ristenpart (Färbz. 1907, 275).

Über die Beschwerung der Seidenstoffe hat der Internationale Verband der Seidenfärbereien folgendes Rundschreiben an die Fabrikanten versandt: „Die Frage, inwieweit die Färberei für die Folgen der Erschwerung der Seide verantwortlich zu machen sei, beschäftigt seit langer Zeit die beteiligten Kreise. Die Färber stehen auf dem Standpunkt, daß, solange die Technik noch keine untrüglich praktisch bewährten Mittel hat, um mit Sicherheit den Gefahren auszuweichen, welche auch bei der sorgfältigsten Ausführung der Mineral-Charge bezüglich der Haltbarkeit der Stoffe entstehen, sie nicht einseitig für die Schäden haftbar gemacht werden können. Bei dieser Stellungnahme müssen die Färber endgültig verbleiben. Ihre Verantwortlichkeit, in anbetracht der vielen Gefahren, welche den erschwerten Seiden nach dem Färben drohen, kann daher nicht weiter ausgedehnt werden, als sie, was Umfang und Dauer anbetrifft, gesetzlich festgelegt worden ist. Die gesetzliche Verjährungsfrist für Ansprüche wegen Mängel der ausgelieferten Seide wird jedoch gegen diejenigen Färber auf ein Jahr verlängert, deren Färbereien sich in Ländern befinden, in denen die gesetzliche Frist, wie z. B. in Deutschland, weniger als ein Jahr beträgt. Aber auch innerhalb dieser gesetzlichen bez. auf ein Jahr verlängerten Verjährungsfrist können die Färber nicht verantwortlich gemacht werden für Mängel, welche der Erschwerung der Seide, zumal bei höheren Chargen, naturgemäß anhaften. — Die Firmen haben sich daher bei Vermeidung hoher Vertragsstrafen dahin geeinigt, Farbaufträge nur unter der Bedingung auszuführen, 1. daß für Ansprüche gegen den Färber wegen Mängel der abgelieferten Seide lediglich die gesetzliche beziehentlich (siehe oben)

auf ein Jahr verlängerte Verjährungsfrist maßgebend ist; die für offene und verborgene Fehler (vices cachés) gesetzlich vorgeschriebene Pflicht zur rechtzeitigen Rüge wird hiervon nicht berührt; 2. daß der Färber auch innerhalb der Verjährungsfrist nicht verantwortlich für Mängel, die der Erschwerung der Seide, zumal bei hohen Chargen, naturgemäß anhaften; 3. da wissenschaftlich festgestellt ist, daß die Erscheinung der roten Flecken durch äußere Einflüsse nach dem Färben entsteht, gegen die der Färber machtlos ist, daß Ansprüche wegen roter Flecken keinesfalls anerkannt werden. Etwa bisher gegebene weitergehende Zusicherungen haben für neue Aufträge keine Geltung. Reklamationen dürfen vom einzelnen Färber nicht ohne weiteres anerkannt werden.

Künstliche Seide.

Verfahren zur Herstellung dicker, roßhaarartiger Fäden oder Films aus einer Lösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak der Vereinigten Glanzstoff-Fabriken, A.-G. (D. R. P. Nr. 186 766) besteht darin, daß diese Lösung aus entsprechend weiten runden oder schlitzförmigen Öffnungen in konzentrierte Basenlösungen, wie konzentrierte Natron- oder Kalilauge, eingebracht, und die dabei erhaltenen wasserfesten kupferhaltigen Gebilde, in üblicher Weise von Natronlauge befreit und durch Spannen vor Formveränderung geschützt, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden. — 240 k nach dem Verfahren der Patentschrift 119 098 (J. 1901, 510) vorbereitete Cellulose werden z. B. in 30 hl Kupferoxydammoniak in bekannter Weise bei niederer Temperatur gelöst und durch Capillarröhrchen von entsprechender Weite (etwa 0,5 mm) in konzentrierte Natronlauge von etwa 30 Proz. ausgepreßt. Der entstandene Kupfercellulosefaden wird aufgespult, durch Waschen von anhängender Natronlauge befreit und unter Spannung getrocknet. — Oder Kupferoxydammoniakcellulose, hergestellt nach dem Verfahren der Patentschrift 98 642 (J. 1898, 994), wird durch schlitzförmige Öffnungen in Natronlauge eingebracht. Nach erfolgter Gerinnung wird der entstandene Film gewaschen, zwischen Papierblätter gelegt und mit diesen fest um einen starren Cylinder gerollt oder gepreßt, so daß eine Formveränderung nicht eintreten kann.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 188 113) hat es sich gezeigt, daß es keineswegs gleichgültig ist, wie die erhaltenen Gebilde weiter behandelt werden. Entfernt man von dem frischgefällten Gebilde sofort die anhängende Natronlauge durch geeignetes Waschen, so entstehen wohl Gebilde, welche größere Wasserfestigkeit und Elastizität als die bisher bekannten besitzen, doch sind diese wertvollen Eigenschaften noch einer wesentlichen Steigeruug fähig, wenn die Gebilde dem nachfolgend beschriebenen Verfahren unterworfen werden. Dieses besteht darin, daß die Gebilde nach der Fällung nicht sofort gewaschen werden, sondern noch einige Zeit in der Fällflüssigkeit verbleiben oder auch mit frischer konzentrierter Natronlauge weiter behandelt werden. Im ersteren Falle ist durch geeignete Zufuhr frischer konzentrierter Natronlauge dafür zu sorgen, daß der Ammoniakgehalt der Natronlauge nicht über 60 g im Liter Lauge steigt, da die Gebilde sonst infolge beginnender

Wiederauflösung eine rauhe Oberfläche annehmen. Das Belassen in der ammoniakhaltigen oder frischen konzentrierten Natronlauge muß um so länger dauern, je dicker die Gebilde sind, entsprechend dem größeren Widerstand, den sie dem Durchdringen durch die Natronlauge entgegensetzen. Die verschiedenen Eigenschaften der nicht nachbehandelten und der nachbehandelten Produkte sind erklärlich, wenn man annimmt, daß durch die Weiterbehandlung mit Natronlauge sich, der augenfälligen Quellung entsprechend, eine Kupfernatriumcellulose bildet, die nach dem Auswaschen zu einer fester gefügten Kupfercellulose führt als die sofort nach dem mit konzentrierter Natronlauge vorgenommenen Ausfällen gewaschene. — Nicht nachbehandelte Kupfercellulosefäden von etwa 300 Deniers verlieren 50 bis 60 Proz. an Festigkeit, wenn sie mit Wasser benetzt werden, während solche, die etwa $^1/_2$ Stunde nachbehandelt worden sind, nur noch etwa 30 Proz. verlieren. Ähnliche Unterschiede zeigen auch die entsprechenden entkupferten Fäden, wobei noch ein Unterschied bei den nicht nachbehandelten Fäden besteht, je nachdem die Entkupferung vor oder nach dem Trocknen des Kupfercellulosefadens stattfand, und zwar zu Gunsten des erst nach dem Trocknen entkupferten. Alle aus nachbehandelter Kupfercellulose erhaltenen Cellulosegebilde färben sich intensiver mit Farbstoffen als solche aus nicht nachbehandelter Kupfercellulose. — Das Verfahren eignet sich besonders zur Herstellung von dicken, hochelastischen, glasartig durchsichtigen Fäden, sog. künstlichem Roßhaar und eben solchen Films. Erstere finden z. B. nach der Schwefelung und dem Entwickeln von Anilinschwarz auf der Faser oder auch nach Entkupferung Verwendung in der Besatzindustrie, letztere nach Entkupferung zu photographischen Zwecken. Auch nach der Verkohlung können die Fäden und Films (jene zu elektrischem Glühlicht, diese zu Telephonzwecken) vorteilhaft benutzt werden. — Um Formänderungen zu vermeiden, sind die Gebilde, wie üblich, unter Spannung bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen.

Verfahren zur Herstellung von künstlichem Hanfbast durch Zusammenkleben glanzreicher Fäden, wie Kunstseide, Glanzstoff, Viscoseseide, mercerisierte Baumwolle und dgl., zu einem Band, der Vereinigten Kunstseidefabriken, A.-G. (D. R. P. Nr. 184510), ist dadurch gekennzeichnet, daß dem Binde- oder Klebemittel vor, während oder nach der Herstellung des künstlichen Hanfbastes ein Deckmittel (Kreide, Zinkweiß, Schwerspat, amorpher Schwefel und dgl.) zugegeben wird, um eine Abglänzung des Produktes zu erzielen.

Herstellung glänzender Fäden. Die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 186387) lassen eine in üblicher Weise hergestellte Kupferoxydammoniakcelluloselösung unter Druck durch möglichst feine capillare Öffnungen hindurch in konzentrierte Natronlauge von z. B. 40 Proz. eintreten. Es bildet sich ein Faden, der sofort auf eine Trommel aufgewunden wird. Die anhaftende Alkalilauge kann zunächst mit Wasser abgespült werden, dann wird zur Entfernung des Kupfers mit Säure, z. B. 10proz. Schwefelsäure oder 12proz.

Essigsäure, dann mit Wasser gewaschen und schließlich getrocknet. Der Faden zeichnet sich durch Glanz und Feinheit aus, er kommt den bekannten Handelsprodukten in diesen Eigenschaften mindestens gleich und besitzt diesen gegenüber noch eine größere Festigkeit auch im feuchten Zustand.

Nach dem Zusatz der Vereinigten Glanzstofffabriken (D. R. P. Nr. 190 217) wurde gefunden, daß an Stelle der konzentrierten Alkalilauge auch verdünnte Alkalilauge verwendet werden kann. Das Verfahren bez. das erhältliche Produkt bleibt im übrigen identisch mit dem in dem Hauptpatent beschriebenen. Alkalilaugen, die weniger als 5 Proz. Alkali enthalten, sind für vorliegenden Zweck nicht brauchbar. — Durch eine 3proz. Alkalilauge wird allerdings auch sofort ein Faden gebildet, jedoch ist seine Festigkeit eine geringe, praktisch nicht befriedigende. — Eine bei gewöhnlicher Temperatur hergestellte Lösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak, die etwa 5 Proz. Cellulose enthält, läßt man unter geringem Druck durch eine feine Öffnung austreten, an der eine etwa 8proz. Natronlauge vorbeifließt. Der entstehende Faden wird aufgehaspelt, mit Schwefelsäure und dann mit Wasser gewaschen und schließlich getrocknet. Man erhält so glänzende feste Fäden.

Verfahren zur Herstellung geschlossener roßhaarähnlicher Fäden aus Abfällen von gezwirnten Kunstfäden der Vereinigten Kunstseidefabriken, A.-G. (D. R. P. Nr. 181 784). Diese Abfälle werden entzwirnt auf einer beliebigen Zwirnmaschine bis auf einige Drehungen für 1 m durch sog. Aufzwirnen. Der so gegewonnene neue aufgedrehte Faden wird nun in bekannter Weise durch einen Behälter gezogen, in welchem sich Kollodium befindet. Er wird damit durchtränkt und bei seinem Austritt aus dem Behälter durch Abstreifen von dem Überschuß an Kollodium befreit. Nach längerer Führung durch die Luft erstarrt das anhängende Kollodium. Der runde, geschlossene Faden wird nunmehr auf Haspeln oder Spulen langsam (um ein Kleben zu verhüten) aufgewickelt und darauf getrocknet. Er kann dann denitriert und gefärbt werden, ohne aufzugehen. An Stelle des Kollodiums können auch andere bekannte wasserfeste Vereinigungsmittel genommen werden, z. B. Lösungen von Cellulose in Kuxferoxydammoniak oder Chlorzink, Viscose und Cellulosetetraacetat. Da in diesen Fällen ein Erstarren an der Luft nicht erfolgt, so muß man den Faden noch durch geeignete Säuren, Chlorammoniumlösung u. dgl., führen, um die Cellulose auszufällen. Nach darauffolgendem Waschen und Trocknen ist der Faden gleichfalls gebrauchsfähig.

Verfahren zur Herstellung von Celluloseprodukten aus in Kupferoxydammoniak gelöster Cellulose der Hanauer Kunstseidefabrik (D. R. P. Nr. 187 696) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Celluloselösung in erwärmte Natronlauge leitet, das entstandene Gebilde sofort nach der Entstehung einer das noch flüssig gebliebene Innere enthüllenden Haut aus dem Bad entfernt und es längere Zeit an der Luft sich selbst überläßt, bis es durchaus fest geworden ist, worauf man es zum Zwecke der Wiederherstellung des bei der Koagulation an

der Luft teilweise verloren gegangenen Glanzes in an sich bekannter Weise in ein Bad von Natronlauge bringt und es schließlich zur Entfärbung der ebenfalls an sich bekannten Einwirkung von angesäuertem Wasser aussetzt. — Man läßt die in der Gestalt eines Fadens o. dgl. austretende Celluloselösung in eine Alkalilauge von etwa 30° Bé. fließen, mit der wichtigen Maßgabe, daß diese Lauge auf einer Temperatur von etwa 40° gehalten wird. Durch Einleitung in diese Lauge bildet sich auf dem ausgetretenen Cellulosestrang eine Haut, die aber nur so stark sein soll, um gerade zu verhindern, daß das Gebilde seine Form verliert. Die Erwärmung der Lauge ist deshalb notwendig, weil sie der Haut eine gewisse Geschmeidigkeit erteilt, die durch kalte Lauge nicht erzielt werden kann. Diese würde vielmehr die Haut spröde machen und zu Sprüngen Veranlassung geben, durch die der noch flüssige Inhalt des Gebildes ausfließen würde. — Man spult das Gebilde mit flüssiger Seele auf, wenn dies seine Natur zuläßt; dickere Stäbe, Bänder u. dgl. läßt man auf Tafeln aus Glas aufgleiten und überläßt sie alsdann mindestens eine Stunde sich selbst, wobei an der Luft zuletzt auch die flüssige Seele in feste Form übergeht. Bei dem Durchgang durch die Natronlauge wird zwar die innige Verbindung zwischen der Cellulose und dem sie lösenden Kupferoxydammoniak gelockert, jedoch nicht so weit, daß eine wesentliche Scheidung stattfindet. Diese darf auch nicht eintreten, da die Gegenwart des Kupferoxydammoniaks die selbsttätige, durch ein äußeres Bad nicht beeinflußte Koagulation der Cellulose wesentlich unterstützt. Das feste Gebilde wird hierauf von der Spule bez. der Tafel abgenommen und ungefähr $^1/_4$ Stunde in an sich bekannter Weise nochmals in Natronlauge gebracht, in der es den bei der Koagulation an der Luft etwas verloren gegangenen Glanz wiedererhält. Das aus der Lauge herausgenommene, noch vollständig blau gefärbte Gebilde wird endlich in ebenfalls bekannter Weise in angesäuertes Wasser gebracht und nach einem Aufenthalt von etwa 10 Minuten vollständig entfärbt. Kommt es aus dem angesäuerten Wasser heraus, so hat es ein glänzendes glashelles Aussehen. Nach dem neuen Verfahren gewonnene Fäden u. dgl. weisen zudem eine wesentlich höhere Festigkeit auf als die nach den bisherigen Verfahren hergestellten Fäden.

Verfahren zur Herstellung von Kupferoxydammoniak, das zur Gewinnung von künstlicher Seide bestimmt ist, von A. Lecoer (D. R. P. Nr. 185 294), ist dadurch gekennzeichnet, daß man die auf übliche Weise gewonnene Lösung des Kupferhydroxyds in Ammoniak, welche als Verunreinigungen Kristalloide enthält, einem Dialysierverfahren unterwirft, um diese Stoffe auszuscheiden und eine gereinigte Lösung zu gewinnen, die ohne Veränderung bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt werden kann. — Die dialysierte Flüssigkeit besteht dann aus dem kolloidalen Kupferoxydammoniak, welches bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt werden kann, ohne irgend einer Zersetzung zu unterliegen. Diese Lösung ergibt klebrige, vollkommen mäßige Celluloselösungen, die ohne Kühlung haltbar sind.

Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide aus Kupferoxydammoniaklösungen o. dgl. von Baumwolle, Ramie oder anderen Faserstoffen, welche vor der Auflösung mit Oxydationsmitteln behandelt werden, von E. Crumière (D. R. P. Nr. 187 263), ist dadurch gekennzeichnet, daß als Oxydationsmittel Ozon in Gegenwart alkalischer Flüssigkeiten, wie Soda oder Potasche, verwendet wird. — Man stellt eine Lösung von Soda in Wasser her (15 bis 20 *l* auf 1 k Baumwolle) und läßt während einer Dauer von 5 Minuten einen Strom von Ozon oder ozonisierter Luft hindurchgehen, hierauf bringt man die Baumwolle in die ozonisierte Ätznatronlösung, läßt weiter während 30 Minuten Ozon hindurchströmen und hält während der ganzen Zeit die Masse in Bewegung. Dann unterbricht man die Ozonzuführung und kocht das Ganze ungefähr 30 Minuten lang. Die so vorbereitete Baumwolle wird noch gewaschen und getrocknet. Sie ist dann fertig für die Auflösung zur Herstellung künstlicher Seide.

Verfahren zur Auflösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak der Société générale de la soie artificielle Linkmeyer (D. R. P. Nr. 183 153) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Cellulose zunächst behufs Aufquellung der Faser und Ablagerung von Kupfer auf derselben einige Zeit in ein Natronlauge enthaltendes, weniger konzentriertes Kupferoxydammoniakbad eingelegt und hierauf in einer konzentrierten Kupferoxydammoniaklösung vollständig in Lösung gebracht wird. — Etwa 7 g entfettete oder gebleichte Baumwolle werden in etwa 150 bis 180 cc Kupferoxydammoniak, welches ungefähr 12 g Kupfer und 90 g Ammoniak im Liter enthält und dem vorher etwa 6 cc Natronlauge von 40 bis 50° Bé. zugesetzt wurden, eingelegt. Nachdem die Baumwolle etwa 2 bis 3 Stunden in diesem Bade gelegen hat, haben sich die Fasern bedeutend gelockert und das vom Ammoniak gelöste Kupferoxyd hat sich auf der Faser abgelagert; sie hat infolgedessen ein tiefblaues Aussehen. Das Fasermaterial wird nunmehr herausgenommen, abgepreßt und in 100 g Kupferoxydammoniak, welches im Liter ungefähr 16 bis 18 g Kupfer und 200 g Ammoniak enthält, gelöst. Es entsteht sehr bald eine dickflüssige, sehr stark fadenziehende Lösung, welche u. U. mit Wasser verdünnt werden kann. Diese Lösung wird gut filtriert und kann dann auf Kunstfäden weiter verarbeitet werden.

Verfahren zur Überführung ammoniakalischer Kupferoxydcelluloselösungen in eine für die Fabrikation von künstlichen Fäden besonders geeignete Form derselben Société (D. R. P. Nr. 183 557) ist dadurch gekennzeichnet, daß der Celluloselösung vor ihrer Weiterverarbeitung auf Fäden durch Absaugen im Vakuum Ammoniak entzogen wird, wobei die Masse zur Erleichterung der Ammoniakentziehung gerührt oder geknetet werden kann. — Man kann infolgedessen zur Auflösung der Cellulose außergewöhnlich starke Ammoniaklösungen verwenden, wodurch eine gute Auflösung der Cellulose bewirkt wird, ohne daß hierbei ein Verlust an Ammoniak eintritt. Die Ausführung des Verfahrens geschieht am besten derart, daß die Masse in

einem geeigneten Vakuumapparat unter Luftleere durchgearbeitet wird, wobei dafür Sorge getragen wird, daß die Temperatur der Lösung nicht zu sehr herabsinkt.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 187 313) wurde gefunden, daß die Entfernung des Ammoniaks noch bequemer erfolgt, wenn man der Lösung entsprechende Mengen von Luft zuführt. Voraussetzung ist, daß diese Luft gut mit der Lösung gemischt wird. Dabei tritt schon ohne Anwendung von Vakuum eine genügende Herabsetzung der Alkalität ein, ohne daß eine Ausscheidung der Cellulose stattfindet, sofern man die Operation nicht zu lange fortsetzt.

Verfahren zur Wiedergewinnung des Kupferoxyds in Form von Kupferoxydalkalicellulose aus den alkalischen Fällungsmitteln, welche bei der Herstellung von Kunstseidefäden aus Kupferoxydammoniakcelluloselösungen verwendet werden, der Société générale de la soie artificielle Linkmeyer (D. R. P. Nr. 184 150), ist dadurch gekennzeichnet, daß man in diese kupferhaltigen Fällflüssigkeiten Cellulosefasern einlegt. Das Kupfer schlägt sich vollständig auf der Cellulose nieder und die auf diese Weise mit Kupfer beladene Faser löst sich nach Auswaschen mit Wasser sehr schnell in Ammoniak, wobei etwa fehlende Mengen Kupfer in Form von Kupferoxydammonik dem Auflösungsbade beigegeben werden können. Infolge der vorher entstandenen Verbindung der Cellulose mit dem Kupfer des Alkalis geht die Auflösung später sehr schnell, sicher und vollständig von statten. Es ergibt sich ohne weiteres, daß durch das vorliegende Verfahren ein beständiger Kreislauf des Kupfers bewirkt wird, so daß nur die in den Fäden bleibenden Mengen ersetzt werden müssen.

Zur Herstellung künstlicher, glänzender Fäden erfolgt nach derselben Société (D. R. P. Nr. 185 139) die Fadenbildung in einer Gasatmosphäre, welche mit einem nebelartig zerstäubten, die Cellulose ausfällenden Körper durchsetzt ist. Eine hochprozentige Celluloselösung mit verhältnismäßig niedrigem Ammoniakgehalt wird durch mehr oder weniger feine Öffnungen in einen geschlossenen Raum, z. B. in einen Glascylinder, hineingepreßt. Der Glascylinder wird oben durch das Preßmundstück, unten durch eine Flüssigkeit, in die er eintaucht, geschlossen. Die zur Anwendung kommenden gasförmigen Fällmittel gelangen unmittelbar zu den Spinnöffungen. Die Fadenspritzöffnungen können größer sein als der zu erzielende Faden selbst. Nachdem die Fäden aus der Spinnöffnung ausgetreten sind, senken sie sich in den Glascylinder nach unten, wobei sie durch die in derselben Richtung streichenden Gase unterstützt werden. Sobald die Fäden so lang sind, daß man sie an der unteren Öffnung des Glascylinders ergreifen kann, legt man sie auf eine sich drehende Spule, von der sie dann aufgewickelt werden. Die Fäden werden den angewendeten Fällmitteln entsprechend weiter behandelt.

Verfahren zur Herstellung von Cellulosefäden aus Nitrocelluloselösungen, welche unter Druck durch feine Öff-

nungen hindurchgepreßt und mit den Faden zum sofortigen Erstarren bringenden Flüssigkeiten in Berührung gebracht werden, der Société Anonyme des Plaques et Papiers Photographiques A. Lumière et ses Fils (D. R. P. Nr. 177 957), ist dadurch gekennzeichnet, daß als Fällmittel die bekannten Lösungsmittel für Nitrocellulose verwendet werden, nachdem ihnen Wasser oder andere geeignete Stoffe in solchen Mengen zugesetzt sind, daß dadurch ihr Lösungsvermögen für Nitrocellulose gerade aufgehoben ist.

Herstellung reifer Viscoselösungen der Vereinigten Kunstseidefabriken, A.-G. (D. R. P. Nr. 183 623). Die Lösungen des Cellulosethiocarbonats, der Viscose, in Wasser lassen sich bekanntlich in der Technik verschieden anwenden, z. B. zum Aufdruck auf Gewebe, wodurch bei nachherigem Dämpfen Cellulosehydrat sich abscheidet und glänzende Effekte auf dem Gewebe entstehen, oder als Appret, ferner zur Erzeugung von Films oder glänzenden Fäden, indem man die Lösung aus enger Öffnung in Chlorammoniumlösung einfließen läßt. Bei der unmittelbaren Verarbeitung der Rohviscoselösung zeigt sich der Mißstand, daß die sich mitausscheidenden schwefelhaltigen Nebenprodukte störend wirken, indem die erzeugten Fabrikate eine weißgelbliche, glanzlose Mißfarbe besitzen, weshalb ein vorheriges Ausfällen und Wiederauflösen des Cellulosethiocarbonats zwecks Reinigung notwendig ist. Ferner besitzen die wässerigen Lösungen der Viscose die unangenehme Eigenschaft, sich sehr rasch von selbst zu zersetzen. Das sich ausscheidende Cellulosehydrat bildet eine feste Gallerte, wodurch eine vorteilhafte Verarbeitung im Großbetrieb ungemein erschwert wird. — Größere Haltbarkeit der Viscoselösung und direkt farblose Cellulosehydratausscheidung werden bei Anwendung des folgenden Verfahrens erreicht: 100 Teile Cellulose, nach den bekannten Angaben von Cross und Bevan auf Viscose verarbeitet, werden in etwa 1800 Teile Kali- oder Natronlauge von 1,22 spez. Gew. aufgelöst. Die Lösung erfolgt leichter als mit Wasser allein; sie ist auch dünnflüssiger, würde jedoch, auf Cellulosehydrat unmittelbar weiter verarbeitet, bei dessen Ausscheidung ein weißgelbliches, nicht farbloses Produkt liefern. Es wird deshalb die erhaltene alkalische, gallertartige Lösung unter stetem Rühren auf 60 bis 80° erhitzt. Dabei treten Umsetzungen ein; das Alkali scheint auf die Schwefelverbindungen einzuwirken, die Lösung färbt sich dunkler, bleibt jedoch klar, ein charakteristischer Leimgeruch tritt auf, die Lösung koaguliert jedoch weder jetzt noch beim Erkalten. — Für die spätere Verwendung ist es wichtig, so lange und so hoch zu erwärmen, bis eine vollständige Umsetzung stattgefunden hat. Dies wird dadurch festgestellt, daß ein Tropfen der heißen Lösung auf eine Glasplatte verstrichen und in konzentrierte, wässerige Chlorammoniumlösung eingetaucht, sogleich ein vollständig farbloses, klares, festes Häutchen gibt. Solange dies noch trüb, weißlich erscheint, ist die Umsetzung unvollständig. Bei weniger hohem Erhitzen, z. B. auf nur 50 bis 60°, dauert die Umsetzung mehrere Stunden, während sie bei höherer Temperatur,

70 bis 90°, rasch erfolgt. — Die nachherige Haltbarkeit der Lösung ist bedingt durch ihren Gehalt an Alkali. Eine Alkalimenge in der Lösung, entsprechend dem Gewichte der zur Viscoseherstellung verwendeten Cellulose, wirkt schon sehr verzögernd auf eine spätere Koagulierung. Am vorteilhaftesten hat sich die Anwendung einer drei- bis vierfachen Gewichtsmenge Ätzkali oder Ätznatron auf 1 Teil Cellulose erwiesen. — Die Verwendung dieser Lösung ist die gleiche wie die der Viscoselösung, nur ist der vorhandene Überschuß an Alkali nachher zu neutralisieren.

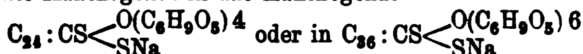
Verfahren zur Herstellung glänzender Fäden, Bänder, Films, Platten aus Viscose von M. Müller (D.R.P.Nr. 187947) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Viscoselösung aus entsprechend geformten Öffnungen in Schwefelsäure treten läßt, in welcher ein Salz, vorzugsweise ein Sulfat, aufgelöst ist. Ein sehr geeignetes Fällungsbad erhält man z. B., wenn man 40 k Natriumbisulfat in 60 k Wasser auflöst und 7 k Schwefelsäure von 66 Proz. hinzufügt. Die Säurenkonzentration entspricht etwa 20 Proz. Die Sulfate an sich, ohne Zusatz von Säure sind zur Erzeugung glänzender Gebilde von Cellulosehydrat aus Viscoselösung ungeeignet, ausgenommen allein das Ammoniumsulfat. Dieses verwandelt die Viscose zunächst in cellulosexanthogensaures Ammonium, das sich sofort weiter unter Abscheidung von Cellulosehydrat zersetzt. Da die Viscoselösungen einen hohen Gehalt an freiem Natron besitzen, so ist es unausbleiblich, daß fast das gesamte Ammoniak in Gasform entweicht, zumal die Falllösungen bei erhöhter Temperatur angewendet werden müssen. Das Verfahren wird daher bei dem hohen Handelswert des Ammoniaks durch die Verluste oder durch die kostspielige Apparatur zu dessen Wiedergewinnung erheblich verteuert. — — Andere Sulfate sind für sich allein für den vorliegenden Zweck ungeeignet; denn die einen, z. B. Zinksulfat oder Magnesiumsulfat, geben mit Viscoselösung durch Wechselzersetzung unlösliche Salze der Cellulosethiocarbonsäure, aus denen erst durch weitere geeignete Einwirkung Cellulosehydrat abgeschieden werden kann. Die anderen, z. B. Kalium- oder Natriumsulfat, fällen einfach Viscose, die in Salzlösung unlöslich ist, aus und erst die weitere Behandlung der „ausgesalzenen" Viscose durch chemische Mittel oder Wärme kann die Bildung von Cellulosehydrat herbeiführen. Es gelingt z. B. mit konzentriertester Glaubersalzlösung nicht, glänzende Fäden aus Viscoselösung herzustellen; dagegen ist das eben beschriebene, aus Bisulfatlösung und Schwefelsäure zusammengesetzte Fällbad schon bei Zimmertemperatur hierzu geeignet. Der geringe Handelswert der angewendeten Materialien und die Annehmlichkeit, die gesamte Ausgabe an Bisulfat, Schwefelsäure und Ätznatron mit Leichtigkeit in Form von Glaubersalz nutzbar zu machen, sind geeignet, dem Bisulfatverfahren gegenüber der Verwendung von Ammoniumsulfat den Vorrang zu sichern. Um das nach diesem Verfahren erzielte hochglänzende Zersetzungsprodukt der Viscose in Form von Fäden, Bändern u. s. w. zu erhalten, läßt man die genügend gereinigte und konzentrierte Viscoselösung aus geeignet geformten Querschnitten in die beschriebene

Zersetzungslösung eintreten und sammelt das ausgeschiedene Cellulosehydrat durch Aufspulen, Aufhaspeln oder in anderer Weise, um es für die weitere Bearbeitung in handliche Form zu bringen.

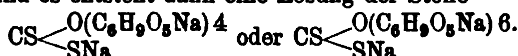
Verfahren zur Herstellung eines roßhaarähnlichen Produktes aus Rohgarnfäden aller Art unter Anwendung von Viscoselösungen, durch welche die Fäden hindurchgeführt werden, von Fürst Henckell von Donnersmarck (D. R. P. Nr. 189 140), ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Fäden zugleich mit der anhaftenden Lösung in senkrechter Richtung von oben nach unten durch die Mitte einstellbarer Öffnungen auftreten läßt und sie alsdann in bekannter Weise in ein Koagulationsbad leitet. — Der Rohgarnfaden wird durch mit Viscoselösung gefüllte Behälter geführt, welche für den Austritt der Lösung feine nach Belieben regelbare Ausflußöffnungen haben, durch deren Mitte der Rohgarnfaden zugleich mit der Viscoselösung austritt. Je nach der Konzentration der Viscoselösung und der Anwendung verschieden großer Ausflußöffnungen oder der Einstellung dieser Öffnungen nach Maßgabe des gewünschten Beschwerungsgrades hat man es in der Hand, den Rohgarnfaden mehr oder weniger stark mit einer gleichmäßigen cylindrischen Appretur zu versehen. Indem man die Fäden in vertikaler Richtung durch die Öffnungen austreten läßt, unterstützt man die gleichmäßige Verteilung der Lösung auf dem Faden. Die Verteilung kann außerdem noch dadurch verbessert werden, daß man den Faden auf seinem Wege von der Austrittsöffnung zum Koagulationsbade eine kurze Strecke in vertikaler Richtung durch die Luft führt. Er tritt dann in eine Koagulationsflüssigkeit ein, z. B. in eine Lösung von Ammonsalzen, in Säurebäder oder ähnliche bekannte Lösungen, und wird nach dem Verlassen des Koagulationsbades durch Behandlung mit Säuren in bekannter Weise fixiert, durch Waschen von Säure und Nebenbestandteilen befreit, getrocknet und fertiggestellt. Man erhält auf diese Weise einen dem tierischen Haar vergleichbaren Faden, der durch die auf dem Innenfaden gebildete und mit diesem gleichsam verschweißte Cellulosefilmschicht überraschende Elastizität und Steifigkeit besitzt und ein vollkommenes sofort verwendbares Textilprodukt darstellt. Zudem ist das neue Produkt durch Bleichbarkeit, Färbbarkeit und hohen Glanz ausgezeichnet.

Verfahren zur Herstellung gereinigter Viscoselösungen der Société française de la Viscose (D. R. P. Nr. 187 369) ist dadurch gekennzeichnet, daß man durch Erwärmen von roher Viscoselösung bis zu 50° gewonnene, wasserunlösliche Viscose mit wässerigen Salzlösungen behandelt und nach dem Auswaschen in Alkalilauge auflöst. — Das Reinigungsverfahren beruht auf der Löslichkeit der Xanthogenate C_{12} und C_{18} in Wasser und auf der fast vollkommenen Unlöslichkeit der höheren Xanthogenate C_{24} und C_{36}; ferner auf der Unlöslichkeit aller Xanthogenate in Salzlösungen. Das Verfahren beruht gleichfalls auf der bekannten raschen stufenweisen Umwandlung des Xanthogenats C_6 in die Xanthogenate C_{12}, C_{18}, C_{24} und C_{36} durch

die Einwirkung der Wärme. — Man erhitzt unreine Viscose auf eine Temperatur von 45 bis 50°; hierbei erfolgt die beschriebene Umwandlung. Man läßt die Temperatur ungefähr 15 Minuten lang einwirken, bis fast das gesamte Xanthogenat in das Xanthogenat



übergegangen ist. Diese beiden Stufen sind übrigens die günstigsten zum Spinnen. Das Gerinnsel wird dann in dünnem Strahl in eine Salzlösung einfließen gelassen. Die Verunreinigungen lösen sich auf, während die Xanthogenate ungelöst bleiben. Man läßt das unlösliche Produkt eine gewisse Zeit lang in der Salzlösung, damit alle Verunreinigungen sich durch Dialyse auflösen; man trennt dann das Xanthogenat von der Flüssigkeit und wäscht mit Wasser. Da das Produkt sich fast einzig und allein aus den fast unlöslichen Xanthogenaten C_{24} und C_{36} zusammensetzt, entstehen nur sehr geringe Verluste. Das Produkt wird nun in einer Lösung von Natronlauge wieder aufgelöst, in der es bekanntlich löslich ist, und es entsteht dann eine Lösung der Stoffe



Die auf diese Weise erhaltene Flüssigkeit ist eine Auflösung von reinem Xanthogenat, die man nun in bekannter Weise durch die Spinndüsen eintreten läßt, durch schwefelsaures Ammoniak zum Gerinnen bringt und dann mit einer Säure zersetzt, um Cellulosefäden zu erhalten.

Verfahren zur Herstellung von künstlicher Seide und künstlichen Haaren aus Casein von F. Todtenhaupt (D. R. P. Nr. 183 317) ist dadurch gekennzeichnet, daß Casein mittels Chlorzink zu einer fadenziehenden Lösung verarbeitet und dann in bekannter Weise in Form dünner Fäden in ein Fällbad gepreßt oder in ein solches Bad fallen gelassen wird. Man kann sowohl das frisch aus der Milch mittels Lab oder Säuren gefällte Casein als auch jedes beliebige Handelscasein verwenden. Bei Benutzung von frisch gefälltem Casein setzt man ihm trockenes Chlorzink zu; bei trockenem Handelscasein nimmt man besser konzentrierte Chlorzinklösungen und erwärmt dann auf dem Dampfbade, bis eine vollständig klare oder schwache opalisierende Lösung entstanden ist, der man beliebig Glycerin, Farbstoffe o. dgl. zufügen kann. Die Menge des Chlorzinks ist, besonders wenn man das trockene Handelscasein benutzt, je nach dessen Herstellungsart und Reinheit verschieden. Im Durchschnitt sind zur Bereitung einer brauchbaren Lösung auf 10 Teile trockenes Casein 5 bis 8 Teile Chlorzink und 10 bis 20 Teile Wasser nötig. Als Fällbad kann man reines Wasser benutzen, aber auch verdünnte Säuren und Basen, oder Salzlösungen; ebenso lassen sich verdünnter Methylalkohol, Äthylalkohol oder ähnliche leichte Flüssigkeiten verwenden. Die Behandlung mit Formaldehyd geschieht entweder im Fällbade selbst, indem man ihn diesem von vornherein zusetzt, oder nachher mit flüssigem oder gasförmigem Formaldehyd.

Verfahren zum Waschen und Trocknen von Kunstfäden auf den Spulen von E. W. Friedrich (D. R. P. Nr. 178410) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Spulen, die während des Waschens nur teilweise in die Waschflüssigkeit eintauchen, in langsame Umdrehung um die im wesentlichen wagrecht liegende Achse versetzt werden, so daß einerseits beim Waschen die Waschflüssigkeit durch die Zentrifugalkraft nicht mitgenommen wird und in die unteren Fadenlagen einzudringen vermag und andererseits beim Trocknen der Rest der Waschflüssigkeit sich gleichmäßig im Fadenkörper verteilen kann.

Pumpe für Maschinen zur Herstellung von Fäden aus Cellulose oder ähnlichen Faserstoffen von Fürst Henckell von Donnersmarck (D. R. P. Nr. 189139) ist dadurch gekennzeichnet, daß die zu fördernde Flüssigkeit durch das Eintrittsventil unter Druck in die Pumpe eingeführt wird, während das Austrittsventil entgegen diesem Druck durch Federkraft, Gewichte o. dgl. geschlossen gehalten und erst beim Betrieb der Pumpe geöffnet wird, um so das Eindringen von Luft in die Pumpe zu verhindern.

Verfahren zum Auswaschen und Auslaugen von Garnspulen, insbesondere von solchen, deren Fäden aus Celluloselösungen bereitet sind, der Fürst Donnersmarck'schen Kunstseiden- und Acetatwerke (D. R. P. Nr. 187090), ist dadurch gekennzeichnet, daß Spulen, Spulengruppen oder Batterien von Spulen mit einer Wassermasse überdeckt werden und die Wasserbewegung zur Bewegung der Spulen im Gegenstrom geschieht.

Verfahren zur Herstellung des Ameisensäureesters der Cellulose von J. P. Bemberg, A.-G. (D. R. P. Nr. 189836) ist dadurch gekennzeichnet, daß Cellulose bei Gegenwart von Schwefelsäure mit Ameisensäure behandelt wird. Man mischt 100 Teile Ameisensäure von etwa 98 Proz. mit 3 bis 10 Teilen Schwefelsäure von 66 Bé. und trägt 15 bis 20 Teile trockene Baumwolle ein. Nach ganz kurzer Zeit wird schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller in der Wärme, die Baumwolle durchscheinend und backt zusammen. Nach mehrstündigem Stehen entsteht eine farblose sirupöse dicke Lösung des Formiats in Ameisensäure. Aus der Lösung fällt Wasser das Formiat aus, das getrocknet eine weiße Masse bildet und sich z. B. in Ameisensäure, Chlorzinklösungen, verdünnter wässeriger Essigsäure, Schwefelsäure, Salzsäure u. a. löst. — Statt Cellulose läßt sich auch Hydrocellulose, Cellulosehydrat, mercerisierte Cellulose u. dgl. verwenden. Auch kann man, ähnlich wie bei der Acetylierung der Cellulose, in einem indifferenten Medium arbeiten, indem man z. B. die Baumwolle mit konzentrierter Ameisensäure tränkt, auf 100 Proz. des Gewichts auspreßt und sie dann in Benzol bringt, dem 3 bis 10 Proz. Schwefelsäure beigemischt ist. Auch hier wird die Baumwolle bei gewöhnlicher Temperatur schon nach wenigen Stunden glasig durchsichtig und geht ohne Änderung ihrer äußeren Form in das Formiat über, das mit Wasser gewaschen wird. Ameisensäure allein vermag Cellulose nicht in das Formiat

überzuführen, bildet aber, ähnlich anderen Säuren, bei höherer Temperatur in bekannter Weise Hydrocellulose. Da das Celluloseformiat in 20proz. und stärkerer Schwefelsäure löslich ist, so kann man die Reaktionsmasse mit wenig Wasser verdünnen, ohne daß eine Ausscheidung erfolgt. Um das Formiat auszufällen, muß man einen großen Überschuß an Wasser anwenden. Das Formiat soll zur Erzeugung von Films und Fäden, zum Überziehen von Textilfäden, Bedrucken von Geweben u. dgl. m. Verwendung finden.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 189 837) werden in 100 Teile Ameisensäure von 98 bis 100 Proz. 2 bis 4 Teile trockenes Salzsäuregas bei gewöhnlicher Temperatur eingeleitet (die Salzsäuremenge ist von Einfluß auf die Geschwindigkeit der Reaktion), worauf man dem Gemenge 20 bis 30 Teile Cellulose zusetzt. Nach einigen Stunden läßt sich die Masse schon sehr leicht durchkneten, um dann nach Verlauf einiger weiterer Stunden dick und zähe zu werden. Bei häufigem Rühren und bei einer Temperatur von 15 bis 18° geht die Cellulose innerhalb 24 Stunden ganz in Lösung. Bei niedrigerer Temperatur, 10° oder weniger, geht die Einwirkung schon wesentlich langsamer von statten.

Verfahren zur Darstellung von Acetylverbindungen aus Cellulose oder mercerisierter Cellulose durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Schwefelsäure oder organischen Sulfosäuren oder Phosphorsäuren der Badischen Anilin- & Sodafabrik (D. R. P. Nr. 184 145) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Cellulose oder mercerisierte Cellulose in genäßtem Zustande anwendet. — 10 Teile entfettete Baumwolle werden mit Wasser gut durchfeuchtet, hierauf auf einen Wassergehalt von etwa 20 Proz. abgepreßt und in 60 Teile Essigsäureanhydrid, welches 0,5 Proz. konzentrierte Schwefelsäure enthält, eingetragen. Die nach kurzer Zeit auftretende Wärmeentwickelung wird durch Kühlung gemäßigt und die Masse hierauf bei 60 bis 70° so lange digeriert, bis eine homogene zähe Flüssigkeit entstanden ist. Aus der Reaktionsmasse wird die Acetylcellulose in bekannter Weise isoliert. Analog verfährt man bei der Verwendung von mercerisierter Cellulose oder Hydrocellulose. — Oder 10 Teile entfettete Baumwolle werden mit 5proz. Schwefelsäure durchtränkt und dann auf 12 Teile abgepreßt; der so erhaltene Baumwollpreßkuchen wird aufgelockert und in 40 Teile Essigsäureanhydrid eingetragen, welches man zur gleichmäßigeren Benetzung der Baumwolle mit der gleichen Menge Eisessig verdünnen kann. Die Reaktion beginnt unter Wärmeentwickelung, welche man durch äußere Kühlung mäßigt, so daß die Temperatur 40° nicht überschreitet; nachdem alles in Lösung gegangen ist, wird die gebildete Acetylcellulose in bekannter Weise ausgefällt, ausgewaschen und getrocknet. — Oder 10 Teile entfettete Baumwolle werden 2 Stunden lang der Einwirkung einer 30- bis 40proz. Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur ausgesetzt, dann herausgenommen, von der anhängenden Lauge durch Waschen befreit und mit 5proz. Schwefelsäure durchtränkt.

Hierauf wird auf etwa 12 Teile abgepreßt und, wie vorhin, mit einem Gemisch aus Essigsäureanhydrid und Eisessig behandelt; die so vorbehandelte Baumwolle ist der Einwirkung des Essigsäureanhydrids überaus leicht zugänglich.

Verfahren zur Darstellung von Acetylverbindungen aus Cellulose mercerisierter Cellulose oder aus Hydrocellulose durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid unter Zusatz von Schwefelsäure oder organischen Sulfosäuren oder Phosphorsäuren der Badischen Anilin- & Sodafabrik (D. R. P. Nr. 184201) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Acetylierung der zweckmäßig in feuchter Form verwendeten Cellulose, mercerisierten Cellulose oder Hydrocellulose in Gegenwart von solchen indifferenten organischen Mitteln ausführt, in denen Acetylcellulose unlöslich ist. — 100 Teile gereinigte lose Baumwolle werden durch Behandeln mit Natronlauge mercerisiert, durch Auswaschen von Alkali befreit, bis zu einem Wassergehalt von etwa 30 Proz. abgepreßt und dann in eine Mischung von 600 Teilen Essigsäureanhydrid, welches 0,25 Proz. konzentrierte Schwefelsäure enthält, und 1800 Teilen Benzol eingetragen. Nunmehr wird die Masse allmählich am Rückflußkühler auf 70 bis 75° erhitzt und so lange bei dieser Temperatur gehalten, bis eine herausgenommene Probe des Produkts sich in Chloroform vollständig auflöst. Die acetylierte Baumwolle wird durch Abpressen oder Abschleudern und Auswaschen von der anhängenden Flüssigkeit befreit und getrocknet. — Die so erhaltene Acetylcellulose ist löslich in Chloroform, Anilin, Eisessig und heißem Nitrobenzol, unlöslich in Wasser, Alkohol oder Äther. — An Stelle der losen Baumwolle kann auch gesponnene Baumwolle oder ein Baumwollgewebe verwendet werden. Stets behält das Produkt fast völlig die Form des ursprünglichen Materials. — Wendet man ein schwefelsäurereicheres Essigsäureanhydrid an, so erfolgt die Acetylierung schon bei niedrigerer Temperatur. — Oder 10 Teile entfettete trockene Baumwolle werden mit einer Mischung von 50 Teilen Essigsäureanhydrid, welches 5 Proz. konzentrierte Schwefelsäure enthält, und 150 Teilen Toluol im Wasserbad auf 70 bis 80° erhitzt; die Baumwolle zerfällt allmählich in eine aus kleinen Fasern bestehende, in Chloroform lösliche Masse, welche abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet wird. — Oder 100 Teile Baumwollstrang werden nach dem Entfetten in 6proz. Schwefelsäure eingeweicht und ohne zu waschen so weit abgepreßt, bis noch etwa 20 bis 30 Teile der verdünnten Säure darin enthalten sind. Die so präparierte Baumwolle wird in ein Gemisch von 400 Teilen Essigsäureanhydrid und 1500 Teilen Benzol eingetragen und unter häufigem Umschütteln etwa 12 Stunden stehen gelassen, wobei bereits unter Wärmeentwickelung und Aufquellen des Fadens die Reaktion beginnt; zur Vollendung der Reaktion wird sodann so lange auf 60 bis 65° im Wasserbad am Rückflußkühler erwärmt, bis ein chloroformlösliches Reaktionsprodukt entstanden ist. Der so erhaltene, aus acetylierter Cellulose bestehende Strang wird abgepreßt, zur Entfernung der anhängenden Säure mit

warmer verdünnter Sodalösung behandelt, gewaschen und getrocknet. — Oder 100 Teile Baumwolle, vorbehandelt wie vorhin, werden in ein Gemisch von 400 Teilen Essigsäureanhydrid und 1500 Teilen Benzylchlorid eingetragen und dann, wie angegeben, so lange weiterbehandelt, bis ein chloroformlösliches Reaktionsprodukt entstanden ist, welches abgepreßt, gewaschen und getrocknet wird. An Stelle von Benzylchlorid können auch die anderen vorstehend aufgeführten indifferenten organischen Mittel verwendet werden. — Oder 100 Teile entfettete Baumwolle werden mit 3proz. Schwefelsäure durchtränkt, die feuchte Masse wird bis auf ein Gewicht von 150 Teilen abgeschleudert, hierauf so lange an der Luft liegen gelassen, bis durch Verdunstung das Gewicht auf 110 bis 115 Teile gesunken ist und dann in ein Gemisch aus 400 Teilen Acetylchlorid und 1500 Teilen Benzol eingetragen; das Gemisch wird unter Umschütteln mehrere Stunden auf 60 bis 70° erwärmt, wodurch unter Entweichen von Chlorwasserstoff die Baumwolle sich allmählich in chloroformlösliche Acetylcellulose verwandelt.

Darstellung einer Acetylverbindung der Cellulose. Die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D.R.P. Nr. 185837) ändern das Verfahren des Pat. 159524 dahin, daß man zur Gewinnung eines alkohollöslichen Produktes die Reaktion unterbricht, ehe das Produkt alkoholunlöslich wird. Ein Gemisch von 8 k Essigsäureanhydrid, 8 k Eisessig, 400 g konzentrierte Schwefelsäure und 2 k Cellulose (z. B. in Form von Baumwollsträngen) wird bei einer Temperatur von 20 bis 25° unter häufigem Umrühren stehen gelassen. Nach etwa 10 Stunden hat sich die ganze Masse in einen dicken Sirup verwandelt. Man fällt nun eine kleine Probe mit Wasser. Wenn der sich hierbei ausscheidende Niederschlag nur noch ein Minimum von unveränderten Cellulosestückchen enthält, sich jedoch noch leicht in warmem Alkohol auflöst, so unterbricht man die Acetylierungsreaktion. Zu diesem Zwecke wird die gesamte Reaktionsmasse unter Rühren mit einem großen Überschuß von Wasser versetzt und der entstandene Niederschlag darauf abgesaugt und gepreßt. Das so erhaltene gelblich-weiße voluminöse Produkt ist in dieser Form zur technischen Verwendung geeignet. Es löst sich in warmem starken Alkohol leicht zu Lösungen, die beim Erkalten gelatinös erstarren. Diese Lösungen sind vielfacher Anwendung, z. B. zur Herstellung von Alkoholverbänden, von Lacken u. s. w., fähig.

Verfahren zur Gewinnung fester Acetylcellulose aus Lösungen, insbesondere aus flüssigen Acetylierungsgemischen, von L. Lederer (D. R. P. Nr. 185151), ist dadurch gekennzeichnet, daß man zur Abscheidung der acetylierten Cellulose Tetrachlorkohlenstoff verwendet. Zu der bei der Acetylierung von Cellulose mittels Essigsäureanhydrid entstandenen Reaktionsmasse wird unter sorgfältigem Durchrühren so lange Tetrachlorkohlenstoff zugefügt, bis ein gleichmäßiger, dicker Brei entstanden ist. Man preßt ihn ab, rührt den Rückstand nötigenfalls nochmals mit Chlorkohlenstoff an und behandelt das Gemenge wieder in der angegebenen Weise.

Verfahren zur Herstellung von geformten Celluloseverbindungen aus aliphatischen Celluloseestern unter Anwendung von Acetylentetrachlorid als Verflüssigungsmittel. Nach L. Lederer (D. R. P. Nr. 188542) werden 10 Teile Celluloseacetat mit einem Gemisch von 3 Teilen Alkohol und 16 Teilen Acetylentetrachlorid durchfeuchtet, in Formen gepreßt und dann an der Luft oder in einem warmen Raum getrocknet. — 10 Teile Celluloseacetat werden in 80 Teilen Acetylentetrachlorid, dem 5 Teile Alkohol zugefügt sind, gelöst und die Lösung sodann auf Glasplatten ausgegossen und eingetrocknet.

Verfahren zur Herstellung von Säurederivaten der Cellulose von Knoll & Co. (D. R. P. Nr. 180666) ist dadurch gekennzeichnet, daß man eine Sulfinsäure in Gegenwart eines organischen Säureanhydrids auf Cellulose einwirken läßt. — Die mit Hilfe von Sulfinsäuren bereiteten Säurederivate und Lösungen derselben sollen zur Gewinnung von Kunstseide, Celluloidmassen, Films und dgl. verwandt werden. — 1 Teil Cellulose (z. B. Baumwolle) wird in ein Gemenge von 8 Teilen Eisessig, 4 bis 8 Teilen Benzolsulfinsäure und 3 Teilen Essigsäureanhydrid eingetragen. Die Cellulose geht bei 50 bis 60° in etwa 1½ Stunden oder in entsprechend längerer Zeit bei niederer Temperatur in Lösung. Beim Eingießen der Lösung in Wasser, Alkohol oder ein anderes geeignetes Fällungsmittel werden die Säure (Sulfinsäure- und Essigsäure-)derivate der Cellulose ausgefällt. — Oder 1 Teil Cellulose (z. B. Papier) wird in ein Gemenge von 10 Teilen Eisessig, 1 Teil Benzolsulfinsäure und 4 Teilen Essigsäureanhydrid eingetragen. Bei 50 bis 60° geht die Cellulose in etwa 12 Stunden in Lösung. Die Lösung ist zähflüssiger als die oben bereitete Lösung und enthält neben wenig schwefelhaltigen Produkten vorwiegend Acetate der Cellulose. Die Säurederivate können wie vorhin aus der Lösung abgeschieden werden. — An Stelle der Benzolsulfinsäure können in den Beispielen beliebige andere Sulfinsäuren, an Stelle des Essigsäureanhydrids andere organische Säureanhydride und an Stelle der Cellulose ein Cellulose enthaltender Stoff, Hydratcellulose u. s. w., verwandt werden.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 180667) läßt man nur ganz geringe Mengen von Sulfinsäuren auf Cellulose, Hydratcellulose oder Oxycellulose in Gegenwart von organischen Säureanhydriden, eventuell unter Zusatz eines Lösungsmittels, einwirken, um ein an Sulfinsäurederivat armes Produkt zu erzeugen. 1 Teil Cellulose (z. B. Watte) wird in ein Gemenge von 5 Teilen Essigsäureanhydrid, 4 Teilen Eisessig und 0,1 Teil Benzolsulfinsäure eingetragen und etwa 24 Stunden auf ungefähr 40° erwärmt. Nach dieser Zeit hat sich eine sehr zähflüssige klare Lösung gebildet, welche auch bei längerem Stehenlassen ihre Viscosität nicht verliert und welche beim direkten Eindunsten Häute oder Fäden von großer Festigkeit hinterläßt. Bei Zimmertemperatur findet unter den angegebenen Verhältnissen Auflösung nach etwa 12 Tagen

statt. An Stelle der Baumwolle können auch andere cellulosehaltige Stoffe oder Hydratcellulosen oder Oxycellulosen verwendet werden.

Kunstseide bespricht W. Massot (Färbz. 1907, 146). Er unterscheidet: 1. Die Nitrocelluloseseiden aus Nitrocellulose in alkoholisch ätherischer Lösung entweder für sich allein oder unter Zusatz von gewissen Harzen, Ölen in bekannter Weise gewonnen[1]). 2. Die Kupferoxydammoniakcelluloseseide, hergestellt aus einer Lösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak. 3. Die Viscoseseide, für welche die Viscose als Ausgangsmaterial dient. 4. Die Acetatseide, aus Estern der Cellulose mit Essigsäure gewonnen. 5. Produkte aus Lösungen von Cellulose in Chlorzink. 6. Solche aus Lösungen von Cellulose in Schwefelsäure und Phosphorsäure. 7. Solche aus Lösungen von Acidcellulose in Natronlauge. 8. Angeblich solche aus Lösungen von Cellulose in Rhodanammonium. 9. Kunstseiden aus Lösungen, welcher überhaupt keine Cellulose oder Celluloseabkömmlinge zu Grunde liegen. Hierher gehören die bis jetzt nicht markt- und nicht konkurrenzfähigen Erzeugnisse aus Gelatine, Albuminkörpern u. s. w. Unter dieser verhältnismäßig großen Reihe von Methoden sind vorläufig nur vier, richtiger gesagt drei von wirklich technischer Bedeutung zur Erzeugung von Kunstseide geworden, diejenigen, welche der Gewinnung der Nitrocelluloseseide, der Kupferoxydammoniakseide und der Viscoseseide zu Grunde liegen, während es hinsichtlich der Acetatseide, wie es scheint, noch nicht in vollem Maße gelungen ist, die Schwierigkeiten zu überwinden, die ihrer Einführung als marktfähige Ware entgegenstehen und vermutlich in der Höhe der Fabrikationskosten, sowie in der Schwierigkeit des Färbens bestehen werden. — Auf die (a. a. O. S. 166) folgende mikroskopische Untersuchung der Kupferoxydseide sei ver-

---

1) Kollodiumseiden werden dargestellt in den Fabriken von Chardonnet in Besancon, in der Fabrique de la soie artificielle de Tubize in Belgien und der Société anonyme des plaques et papiers photographiques A. Lumière et ses fils in Lyon. Für Deutschland kommen die 4 Fabriken der Vereinigten Kunstseidefabriken Frankfurt a. M. in Kelsterbach a. M., Bobingen bei Augsburg, Glattbrugg & Spreitenbach bei Zürich, sowie die Filialen in Rußland, Ungarn und Amerika in Betracht. Die Gesellschaft steht in Interessengemeinschaft mit der belgischen Kunstseidefabrik in Tubize. Auch die Société anonyme de Droogenbosch Ruysbrock bei Brüssel muß dieser Gruppe noch angeschlossen werden. — Kupferoxydammoniakcelluloseseiden fabrizieren die Vereinigten Glanzstoff-Fabriken Elberfeld in ihren Fabriken in Niedermorschweiler und Oberbruch, ferner die Compagnie de la soie artificielle Parisienne de Givet, eine Firma in Yzieux bei Lyon und jetzt wohl auch eine Fabrik in Padua. Die aus den feinsten Fasern zusammengesetzte Kunstseide aus Kupferoxydammoniakcellulose wird, wie auch alle übrigen Produkte, aus demselben Material von der Société de la soie artificielle Linkmeyer in Brüssel fabriziert. — Kunstseide aus Viscose und Celluloseacetaten produziert man auf den Kunstseide- und Acetatwerken des Fürsten Henckell Donnersmarck in Sydowsaue bei Stettin, außerdem die erstere auch in den Werken der Société française de la viscose de Paris, sowie in Arc le Bataille in Frankreich.

wiesen. Derselbe (Chemzg. 1907, 799) untersuchte verschiedene Kunstseiden mikroskopisch.

Unterscheidung der Kunstseidenarten. Erwärmt man nach C. Schwalbe (Färbzg. 1907, 273) etwa 0,2 g der Probe mit gleichen Mengen (etwa 2 cc) Fehlinglösung im Wasserbade etwa 10 Minuten lang, so zeigt beim Auffüllen der Probiergläser mit Wasser nur die Flüssigkeit in dem mit Chardonnet-Seide beschickten Glase eine Grünfärbung, während die Flüssigkeit in den Pauly- und Viscose-Seide enthaltenden Probiergläsern reinblau geblieben ist. An den Fasern der Chardonnet-Seide beobachtet man außerdem deutlich Abscheidung von gelbem bis rötlichem Kupferoxydul. Die Reaktion beruht auf dem verschiedenen Reduktionsvermögen der Kunstseiden. Nur bei Chardonnetseide, dem aus Nitrocellulose bereiteten Produkt, ist das Reduktionsvermögen einigermaßen erheblich. — Zur weiteren Unterscheidung von Pauly- und Viscose-Seide übergießt man gleiche Mengen dieser Kunstseiden mit Chlorzinkjodlösung, gießt nach wenigen Augenblicken den Überschuß des Reagens ab, füllt die Gefäße, etwa Probierröhren, mit Wasser auf, gießt dieses wieder ab und wiederholt diese Waschprozedur, bis das Wasser nur noch ganz hellgelb gefärbt oder farblos ist. Pauly-Seide (Glanzstoff) hat sich unter diesen Umständen nur sehr schwach angefärbt und verliert die bräunliche Tönung wieder sehr rasch beim Waschen, während Viscose die blaugrüne Färbung längere Zeit bewahrt.

Kollodionwolle. Auf die Besprechungen von O. Guttmann (Z. angew. 1907, 262) und G. Lunge (das. S. 403) sei verwiesen.

Den Stand der Kunstseideherstellung bespricht W. P. Dreaper (Z. angew. 1907, 1727). Die französische Chardonnetgesellschaft wies im vorletzten Jahre einen Gewinn auf von 3213816 Frcs. und für 1904 4401410 Frcs. bei einem Aktienkapital von 2000000 Frcs. aus. Sie zahlte 50 Proz. Dividende, doch stellen diese nur etwa $^1/_3$ des wirklichen Gewinnes dar. Die das Kupferoxydverfahren ausnutzenden Vereinigten Glanzstoff-Fabriken Elberfeld arbeiten mit einem Kapital von 125000 Pfd. Sterl. (2500000 Mk.) und machten im letzten Jahre einen Reingewinn von 2000000 Mk. Der Reservefond betrug 1800000 Mk. Die Vereinigten Kunstseidefabriken Frankfurt a. M., deren Direktor, Lehner, das Nitrocelluloseverfahren ausgearbeitet hat, machten 1905 einen Profit von 2400000 Mk. bei einem Aktienkapital von 3500000 Mk. Die Belgische Chardonnetgesellschaft arbeitet mit einem Aktienkapital von 1080000 Mk. und profitierte 1905 1600000 Mk. — Die Produktion an Rohseide in der ganzen Welt betrug 1904 21145 t, die Produktion der Kunstseide für 1906 wird auf 2400 t geschätzt. Italien produzierte 1904 5900 t Seide, Frankreich 624 t, so daß also die Fabrikation der Kunstseide die Rohseidenfabrikation von Frankreich etwa viermal übertrifft und nahezu die Hälfte der von Italien beträgt. Wenn auch die Eigenschaften der künstlichen Fäden nicht in jeder Beziehung genügen, so gibt es doch eine ganze Reihe von Fabrikationen, für welche sie vollständig ausreichen. Die Festigkeit der rohen Nitrokunstseide beträgt beispielsweise 150 g, sie sinkt nach der Denitrierung auf 110 g und beim Befeuchten auf 25 g. Natürliche Seide in derselben Fadenstärke zeigt 300 g (nach Bernard). Der Verlust an Festigkeit wird auf die Anwesenheit von Oxycellulose geschoben, die sich bei der Denitrierung bildet, jedoch bleibt daran zu erinnern, daß eine ähnliche Verminderung eintritt, wenn man die nitrierten Fäden anfeuchtet. Hier beobachtet man einen Verlust von etwa 60 Proz., der auf die Bildung von Hydraten zurückzuführen ist. —

Von der Zeit, wo Chardonnet zuerst das Produkt ausstellte (1889), bis zum Jahre 1903 wurde eine fortwährende Steigerung in dem Handelswert des Produktes beobachtet. Im letztgenannten Jahre kostete 1 k Kunstseide 40 Frcs. — In England hatte die Fabrikation keinen besonderen Erfolg, und zwar ist dies auf mancherlei Gründe zurückzuführen. — In jenen ersten Tagen waren die Einzelheiten der Herstellung der Lösung und des Spinnprozesses sehr wenig bekannt. So lange diese Schwierigkeiten nicht beseitigt waren, machte die Gesellschaft in Frankreich wenig von sich hören. Nitrocellulose, Alkohol, Äther und Aceton werden stets in großem Maße hergestellt und verbraucht. Heute werden von der Nitrocelluloseseide täglich 3 bis 4000 k fabriziert, und zwar in Frankreich, Belgien und Deutschland. Unter den neueren Verfahren hat der Cuprammoniumprozeß den größten Erfog, der in großem Maßstabe in der Fabrik der Elberfelder Gesellschaft und in Buysinghen in Belgien ausgeführt wird. In der erstgenannten Fabrik waren etwa 3000 Arbeiter beschäftigt und die durchschnittliche Tagesproduktion beträgt etwa 3000 k an Kunstseide von 110 Den. — Von Viscoseseide werden zurzeit Fäden von 110—130 Den. gesponnen, gegenüber solchen von 160—220 Den. vor zwei Jahren. Die einzelnen Fasern sollen 5—8 Den. haben, während die Rohseide 2,75 Den. aufweist. Da die abgekochte Seide etwa 2,0 Den. besitzt, ergibt es sich, daß dieses Gespinst das drei- bis vierfache Gewicht der abgekochten Seide besitzt, die sie ersetzen soll.

Pflanzliche Faserstoffe.

Die Gewinnung von Baumwolle in den Kolonien Deutschlands und der übrigen Welt bespricht ausführlich F. Fischer[1]).

Das Verfahren zum Aufschließen der Jutefaser von Th. E. Schiefner (D. R. P. Nr. 184 736) besteht darin, daß man die Jute zunächst in bekannter Weise mit fixen Alkalien unter Druck kocht, sie dann mit einer Emulsion von Palmfett oder Cocosöl behandelt und hiernach zweckmäßig dem Kämmprozeß unterzieht. Als vorteilhaft hat es sich erwiesen, ein 2- bis 4proz. kochendes Potaschebad unter einem Druck von 2 bis 3 Atm. etwa 5 bis 6 Stunden lang einwirken zu lassen und hiernach längere Zeit mit einer Emulsion zu behandeln, in der auf 1 hl Wasser $^1/_4$ bis $^3/_4$ k Palmfett oder Cocosöl und $^1/_4$ bis $^1/_2$ *l* Alkohol enthalten sind. Wie in anderen Fällen stehen auch beim vorliegenden Verfahren Konzentration der Bäder und Dauer der Behandlung bez. Druck in solchem Wechselverhältnis, daß letztere durch Steigerung der ersteren herabgesetzt werden können und umgekehrt.

Verfahren, um Ramie, Holzfaser u. dgl. für das Verspinnen geeignet zu machen, von J. Harris (D. R. P. Nr. 193 499), ist dadurch gekennzeichnet, daß die genannten Stoffe zunächst in üblicher Weise durch Einwirkung von Chemikalien vorbereitet und darauf mit Dampf und Ozon gleichzeitig oder abwechselnd behandelt werden. Das Rohmaterial wird zunächst etwa 6 Stunden lang in verdünnter Alkalilösung (zweckmäßig 1proz. Alkalilauge) gedämpft, um durch Lösen oder Verseifen einen Teil der darin enthaltenen Nebenbestandteile zu entfernen.

---

1) Fischer: Die Industrie Deutschlands und seiner Kolonien. 2. Aufl. (Leipzig 1908) S. 92 u. 117.

Sodann wird die Faser mit einer verdünnten, etwa 2proz. Kochsalzlösung oder einer verdünnten Lösung von weicher Seife, Ätzalkali und Leinöl behandelt und wiederum unter Druck gedämpft. Durch diese Behandlung werden die ungelösten Begleitstoffe der Faser weiter zerstört oder aber weiter gelöst und die Rauhheit der Fasern beseitigt. Nach eventuellem Waschen wird die Ramie etwas getrocknet und darauf der gleichzeitigen oder abwechselnden Einwirkung von Ozon und Dampf in einem geschlossenen Raum ausgesetzt. Auf diese Weise werden die letzten Überreste der Begleitstoffe durch Oxydation zerstört oder verändert und die Faser gleichzeitig in kurzer Zeit gebleicht. Um die durch das Ozon veränderten Begleitstoffe zu entfernen, kann die Faser noch einer mechanischen Behandlung mit Kämmen, Walzen o. dgl. unterworfen werden. Wenn die Faser matt ist, kann sie auch noch mit einer verdünnten, etwa 2proz., 40 bis 45° warmen Lösung von weicher Seife und Leinöl glänzend gemacht werden. Das Verfahren läßt sich mit Vorteil in Zentrifugen ausführen. Die mechanische Endbehandlung geschieht am besten auf beweglichen Tischen, auf denen die Ware durch geeignete Mittel festgehalten und unter Walzen oder Kämmen hindurchgeführt wird. Durch die gleichzeitige Anwendung von Dampf und Ozon wird die Bleichung und Reinigung der Faser, die bisher häufig tagelang dauerte, in wenigen Stunden herbeigeführt.

Hanfröstegruben und Malaria. Nach A. Bongiovanni (Z. Bakt. 42, 605) sind Hanfröstegruben günstig für die Entwickelung der Anopheleslarven. Diese verschwinden aber bei den ersten Hanfrösten und treten dann nicht wieder auf. Als Ursache dieser Erscheinung wurden Toxine ermittelt, die von den in den Rösten enthaltenen Bakterien gebildet werden.

Vorrichtung zum Entrinden von Ramie von J. Bendel (D. R. P. Nr. 187402).

Vorrichtung zum Entgummieren von Ramie, Rhea und anderen Bastfasern mit einem umlaufenden Rad mit radialen Armen für die durchlochten Tauchtrommeln von D. E. Radclyffe (D. R. P. Nr. 189316) ist dadurch gekennzeichnet, daß dieses Rad in einem geschlossenen, unter Dampfdruck stehenden Kessel, in welchem sich kochendes Wasser befindet, angeordnet ist.

Verfahren zur Gewinnung spinnbarer Fasern aus Schilf oder Binsen mittels alkalischer Lauge von F. Fuchs (D. R. P. Nr. 180396) ist dadurch gekennzeichnet, daß die mechanisch nicht vorbearbeiteten Pflanzen zunächst stark zusammengepreßt, hierauf in Behältern in bekannter Weise unter Druck, unter Umständen nach vorheriger Evakuierung mit der Lauge getränkt und sodann zwecks Aufschließung der Einwirkung der Lauge bei einer zwischen 50 bis 70° liegenden Temperatur unterzogen werden. — Schilf oder Binsen werden ohne vorheriges Schneiden, Brechen, Hecheln o. dgl. in einem Siebkorb möglichst stark zusammengepreßt, so daß sich ein Gewicht von 200 bis 300 k für 1 cbm ergibt. Der Korb wird dann in den Druckcylinder

hineingeschoben. Nach erfolgtem Evakuieren wird die auf 50° erwärmte Natronlauge von $1^1/_2$ bis 2 Proz. eingeführt und unter einen Druck bis zu 15 Atm. gesetzt. Dieser Druck wird ungefähr 1 Stunde lang aufrecht erhalten, worauf man die Lauge abläßt, den Siebkorb aus dem Druckcylinder heraushebt und in eine Warmkammer bringt. In der Warmkammer verbleibt das Material, welches ungefähr das Drei- bis Dreieinhalbfache seines Gewichtes an Lauge aufgesaugt hat, bis 12 Stunden lang bei einer Temperatur von etwa 50 bis 65°. Bei der zweiten, dritten und folgenden Füllungen des Kessels wird die von den vorausgehenden Beschickungen zurückbleibende Lauge mitbenutzt, und nur das Fehlende nachgefüllt, wobei man darauf zu achten hat, daß die neue und alte Lauge vor der Füllung gemischt werden. Die weitere Verarbeitung geht wie bei der ersten Füllung vor sich. Wenn die mit Schilf gefüllten Siebkörbe im Warmraum bis zu 12 Stunden geblieben sind, werden sie herausgeschoben und geöffnet. Das Schilf wird dann durch Pressen von der Hauptmenge der aufgesaugten Flüssigkeit befreit, mittels geeigneter mechanischer Waschmaschinen zuerst in warmem, dann in kaltem Wasser ausgewaschen, hierauf gesäuert und nochmals in kaltem Wasser gewaschen. Die Fasermasse wird sodann durch Pressen oder in einer Schleuder von der Hauptmenge des aufgesaugten Wassers befreit und endlich getrocknet. Die Ausbeute an Faser schwankt je nach Art des Schilfes zwischen 30 bis 40 Proz. — Die Vorzüge dieses Verfahrens gegenüber den bisherigen bekannten bestehen: in der Gewinnung eines schöneren und hochwertigeren Fasermateriales, in der größeren Ausbeute an Faser und in der bedeutenden Verringerung der Anlage- und Betriebskosten.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 189957) werden 100 k gepreßtes Schilf oder Binsen mit etwa 4 bis 5 hl 5proz. Ammoniaklösung in einem geschlossenen Kessel, nachdem die Luft in passender Weise entfernt ist, durch Einleiten von Dampf erhitzt, so daß der Druck auf 4 bis 6 Atm. steigt. Man kann die Temperatur hierbei zwischen 100 bis 130° halten. Nach ungefähr 3 bis 5 Stunden wird das überschüssige Ammoniak abgeblasen, die Lauge durch Wasser oder Dampf herausgedrückt und durch Erhitzen mit Ätzkalk das Ammoniak in bekannter Weise in Freiheit gesetzt. — Man kann an Stelle von reinem Ammoniak auch Ammoniumsalze verwenden, die sich in der Hitze unter Abspaltung von Ammoniak zersetzen. Es ist jedoch vorteilhafter, freies Ammoniak zu benutzen, da sonst zur Abscheidung des Ammoniaks aus der Lauge bedeutend größere Kalkmengen erforderlich sind.

Verfahren zur Aufschließung und Bleichung von Torffasern von O. John und H. Wollheim (D. R. P. Nr. 180397) ist dadurch gekennzeichnet, daß die mit verdünnter Flußsäure aufgeschlossene und darauf gut ausgewaschene Torffaser mit Wasserstoffsuperoxyd gebleicht wird, zwecks Gewinnung einer weichen und hellen Torfwolle. Praktisch wird das neue Verfahren in der Weise ausgeübt, daß entweder die Rohtorffaser oder eine mit Alkali vorbehandelte Faser

in eine genügende Menge verdünnter Flußsäure so lange eingelegt wird, bis die in Flußsäure löslichen mineralischen Bestandteile gelöst sind. Diese werden dann durch Auswaschen gleichzeitig mit der überschüssigen Flußsäure entfernt. Zu diesem Zwecke wird die Masse aus dem Säurebad genommen und durch kräftiges Waschen die Faser vollständig von anhaftenden Flußsäureteilchen befreit. Die Bleichung erfolgt dann durch Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd in wässeriger Lösung, wodurch eine hellfarbige und weiche Torffaser erzeugt wird.

Verfahren zur Behandlung von Garnen und anderen aus Zellstoff bestehenden Faserstoffen von J. H. Ashwell (D. R. P. Nr. 181 466) ist dadurch gekennzeichnet, daß die betreffenden Faserstoffe in feuchtem Zustande der Behandlung mit Natronlauge, darauf unter Spannung der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff in bekannter Weise unterworfen werden und schließlich nach gleichfalls unter Spannung erfolgtem Trocknen behufs Rückbildung des Zellstoffs in Kochsalz-, Natriumsulfat- o. dgl. Lösungen gekocht werden.

Vorrichtung zur Erzeugung spinnbarer rauhkantiger Faserbändchen auf dem Sieb der Papiermaschine von C. Kellner (D. R. P. Nr. 185 133) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Stoffbahn während ihrer Bildung in voller Breite der Maschine durch die Einwirkung von an sich bekannten mechanischen Mitteln, wie Deckelriemen, Schnüre und ähnlichen Teilvorrichtungen von oben geteilt wird, indem der Faserbrei an den Teilstellen ganz oder teilweise zur Seite gedrückt wird.

Herstellung von Papierstoffgarn beschreibt Kirchner (Z. Ingen. 1907, 951). — Rohn bemerkt dazu: Papiergarne vermögen nie mit Garnen aus roher Baumwolle in Wettbewerb zu treten; sie sind höchstens dort anwendbar, wo das Garn zum Füllen des Gewebes dient, wo also keine Ansprüche an Festigkeit, Elastizität u. s. w. gestellt werden. Solche Garne aber werden aus den Abfällen der Baumwollspinnerei, Flachs- und Jutespinnerei heute sehr billig hergestellt, und diese Rohstoffe sind nur ganz wenig teurer als die Cellulose. Die Vorbereitungskosten, d. h. das Bilden des Papierbändchens aus der Cellulose, dessen Zusammendrehen, Trocknen, Umspulen u. s. w., sind aber kaum geringer oder ziemlich gleich denjenigen der Verspinnung dieser kurzen Baumwoll- und anderen Fasern, so daß der Preisunterschied ganz unwesentlich ist; jedenfalls dürfte der geringe Preisunterschied durch den Vorzug der aus Fasern gesponnenen Garne gegenüber dem Papiergarne, wo die Fasern gewissermaßen nur durch ein Klebemittel halten, vollständig aufgewogen werden. Es ist eben zu berücksichtigen, daß das Papiergarn von der Feuchtigkeit ganz außerordentlich beeinflußt wird und demzufolge die Wiederverwendung einmal feucht gewordener Sachen sehr fraglich ist.

Verfahren zum Mercerisieren von Baumwolle in losem Zustande von Kleinwerfer's Söhne (D. R. P. Nr. 181 927)

ist dadurch gekennzeichnet, daß die Baumwolle in einer sich drehenden gelochten Schleudertrommel der Wirkung der Lauge u. s. w. ausgesetzt und dabei durch ein infolge Wirkung der Fliekraft sich ausdehnendes Einsatzstück gegen die Trommelwand gepreßt wird, zum Zwecke, seine Schrumpfung zu verhindern.

Mercerisierung. Nach H. Wichelhaus und W. Vieweg (Ber. deutsch. 1907, 441) ist die Veränderung, welche Cellulose durch Behandlung mit Natron und nachheriges Auswaschen erfährt, chemischer Natur.

Seidenglanzprägung auf Baumwollgeweben beschreibt ausführlich H. Fischer (Färbz. 1907, 271 u. 295).

Vorrichtung zum Veredeln von Wirkware durch Aufspritzen von heißem Wasser zur Erzielung eines sogenannten florartigen Aussehens der Ware von H. R. Müller (D. R. P. Nr. 181 928).

Die mikroskopische Untersuchung melierter Fasern beschreibt A. Herzog (Z. Warenk. 1907, 427).

Bestimmung des Baumwollgehaltes in halbwollenen Garnen und Geweben. Nach A. Pinagel (Z. öffentl. 1907, 228) wird eine Probe des Garnes oder Gewebes von etwa 10 g, nachdem sie in Äther, Schwefelkohlenstoff oder einem anderen fettlösenden Mittel von Fett und Öl gereinigt worden ist, in einer heißen 2proz. Salzsäurelösung während etwa 15 Minuten von etwa vorhandenen Appreturmitteln befreit, in destilliertem Wasser ausgewaschen und alsdann im Wägeglas bei 110° getrocknet. Nach Feststellung des Trockengewichtes wird die Probe in einer 2proz. Natronlauge 15 Minuten gekocht, wobei das verdampfende Wasser durch Zugabe von Wasser ersetzt wird. Die zurückbleibende Baumwolle wird zunächst in Wasser, dann in mit Salzsäure schwach angesäuertem Wasser und hierauf in destilliertem Wasser vollständig ausgewaschen. Nunmehr wird das Trockengewicht der Baumwolle nochmals festgestellt. Auf Grund des Trockengewichtes der Baumwolle wird der Prozentsatz von Wolle und Baumwolle berechnet. Es werden zwei Konstanten zu Grunde gelegt, welche durch Versuche ermittelt worden sind. Baumwolle verliert beim Kochen in Natronlauge durchschnittlich 3,5 Proz., gewaschene Wolle beim Auslaugen in Wasser 1 Proz. Der Normal-Feuchtigkeitsgehalt der Wolle beträgt 17 Proz., derjenige der Baumwolle 8,5 Proz.

Bleicherei, Färberei, Zeugdruck.

Patentierte Apparate. Vorrichtung zum Kochen baumwollener Gewebe mit einem in den Kochkessel einfahrbaren Arbeitsgutträger von A. Walty (D. R. P. Nr. 185 087) ist dadurch gekennzeichnet, daß nicht nur die durchlochten Arbeitsgutträger in bekannter Weise an die Umlaufpumpe für die Flüssigkeit angeschlossen sind, sondern daß außerdem auch der Kochkessel oberhalb der Siebplatte einen Anschluß an die Flüssigkeitspumpe trägt.

Waschmaschinen von O. Schimmel & Cp. (D. R. P. Nr. 179 938, 187 321), A. Schaefer (D. R. P. Nr. 180 976), A. S. Emerson (D. R. P. Nr. 185 323), W. Drawe (D. R. P. Nr. 186 729), A. Conkling (D. R. P. Nr. 187 131), C. Kampmann (D. R. P. Nr. 187 956 u. 189 808), J. C. Rheinländer (D. R. P. Nr. 188 898), O. C. Prasse (D. R. P. Nr. 187 132), W. Stoll (D. R. P. Nr. 187 490), M. Brückner (D. R. P. Nr. 187 489), T. C. Sörensen (D. R. P. Nr 187 133).

Walzenwalke mit Riemen, Seil- oder Kettenantrieb für die Oberwalze von L. Ph. Hemmer (D. R. P. Nr. 188 108) ist dadurch gekennzeichnet, daß die oberen, zur Führung des Riemens, des Seiles oder der Kette vorgesehenen losen Rollen auf den die Lagerung der Oberwalze tragenden Hebeln angeordnet sind.

Vorrichtung zum Bäuchen und Bleichen von Geweben. Nach A. Axmacher (D. R. P. Nr. 187 832) hat der Kessel *a* (Fig. 21 u. 22) einen abschraubbaren Boden *b*, welcher mit dem Gestellwagen *c* auf Schienen *d* ausgefahren werden kann. In den Gestellen *c*

Fig. 21.

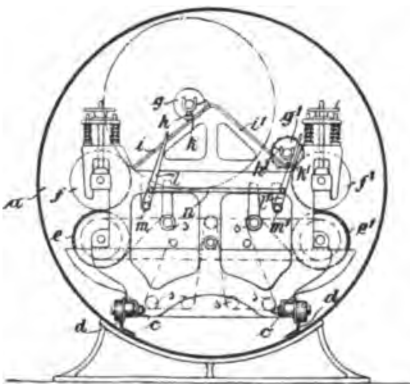
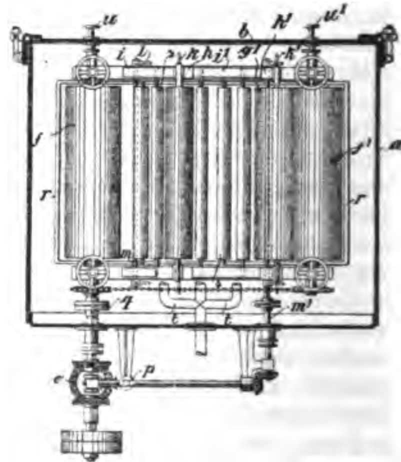


Fig. 22.



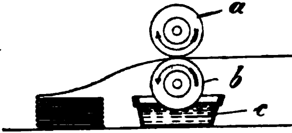
sind die aus Kupfer, Messing u. s. w. gefertigten gelochten Unterwalzen *e* und e^1 gelagert und darüber die mit Gummi oder Bombagen überzogenen Druckwalzen *f* und f^1. Durch Feder- oder Hebeldruck werden diese nach Bedarf auf die Unterwalzen gepreßt. Durch die Umdrehung der Unterwalzen werden die Druckwalzen mitgenommen und durch diese wiederum die auf diesen liegenden Wickelwalzen *g* und g^1. Letztere sind in Gleitschuhen *h* und h^1 gelagert und steigen oder sinken, je nachdem sich der Stoff auf- oder abwickelt, auf den schrägen Gleitbahnen *i* und i^1 nach dem Prinzip der bekannten Steigdocken an Appretur- und Färbemaschinen. Die Gleitschuhe tragen je einen Stift *k* und k^1. —

Sobald sich die ablaufende Wickelwalze *g* bis zu einem bestimmten Punkte gesenkt hat, legt der Stift *k* Hebel *l* und l^1 um, wodurch mittels Übertragung durch die Wellen *m* und m^1 und die Hebelstange *n* die Zahnkuppelung *o* eines Wendegetriebes umgeschaltet wird. Unterstützt wird diese Bewegung durch den Federmechanismus *p*. Durch die Umschaltung geht die Drehung der Walzen in umgekehrtem Sinne von statten, so daß die jetzt abgewickelte Walze aufgewickelt und die aufgewickelte abgewickelt wird. Die Umkehrung der Bewegung wiederholt sich jedesmal, wenn eine Wickelwalze leer geworden ist und kann auch dadurch bewirkt werden, daß die Maschine durch einen Elektromotor angetrieben wird, auf dessen Umschalter die Übertragungswellen *m* m^1 wirken. Die Bewegung der angetriebenen Unterwalze *e* wird durch eine Gelenkkette auf die andere Unterwalze e^1 übertragen. Die Achse der Walze *e*, welche zwecks Ermöglichung einer Ausfahrt mit einer Kuppelvorrichtung *q* versehen ist, wird durch eine Stopfbüchse durch den Kesselboden geführt und steht mit der Kegelräderkuppelung *o* und dem Riemenantriebmechanismus in Verbindung. Unterhalb am Wagengestell befindet sich ein Trog *r*, durch den über die Leitwalzen *s* der Stoff geführt wird, so daß dieser abwechselnd in die Lauge taucht und die Dampfatmosphäre passiert. *t* sind Spritzrohre und stehen mit einer Druckwasserleitung in Verbindung. — Um die Maschine in Betrieb zu setzen, wird bei ausgefahrenem Wagen die auf einem besonderen Wickelbock hergestellte Docke von Hand oder mittels Flaschenzuges in die Lager h^1 der Maschine gelegt, das Warenende mit dem bereits um die verschiedenen Walzen in Richtung der strichpunktierten Linien geführten Mitläufertuch vernäht, der Trog mit Lauge beschickt und die Maschine in den Kessel zur weiteren Behandlung eingefahren. Jetzt wird nach erfolgtem Deckelverschluß die Maschine angelassen, so daß sich die Ware beim Durchgang durch den Trog mit Lauge tränkt. Nun wird bei geöffnetem Entlüftungshahn so lange Dampf eingelassen, bis alle Luft verdrängt ist. Sobald nun die Flotte mittels des im Trog liegenden offenen Dampfrohres zum Kochen gebracht ist, werden die Ventile der zu den perforierten Unterwalzen *e* und e^1 führenden Dampfleitungen *u* und u^1 geöffnet. Wenn die Ware fertig gebäucht ist, wird der Dampf abgestellt, die Flotte abgelassen und der Hahn der Spritzrohre geöffnet, wodurch die Ware schnell reingespült wird. Je nach der maschinellen Einrichtung der Bleicherei wird dann der Warenwickel entweder auf der Maschine fertig gechlort, gesäuert und gewaschen, eventuell auch noch gefärbt, oder aber der ganze Wickel wird mittels eines Kranes nach erfolgter Wagenausfahrt aus der Maschine gehoben und auf anderen Maschinen, Jiggern oder ähnlichen, fertig gebleicht, so daß die Bäuchmaschine zu neuer Arbeit verfügbar ist.

Zum Bleichen von Baumwollstoffen mit farbigen Kanten wird nach Herzfeld Söhne (D. R. P. Nr. 187125) die Lauge, welche zweckmäßig aus schwarzer Seife mit einem Zusatz von Natronlauge hergestellt wird, durch Walzen in ähnlicher Weise auf-

getragen, wie man bisher schon Klebstoff und andere Flüssigkeiten auf Papier oder auch auf Webstoff auftrug. — Wie Fig. 23 zeigt, taucht in den Behälter für die Lauge eine Walze *b* ein. Diese nimmt bei der Drehung in bekannter Weise Flüssigkeit aus dem Behälter *c* auf und durchfeuchtet damit die Ware, die durch die Walze *a* entsprechend angedrückt wird. Das Bewegen der Ware kann durch Antreiben einer oder beider Walzen *a*, *b* oder durch Antreiben einer Rolle oder eines Haspels erfolgen, auf den die Ware gewickelt wird. Es können auch, um ein stärkeres Durchfeuchten der Ware zu erzielen, mehrere Walzenpaare hintereinander angeordnet werden. Die so mit der Mischung aus Ätznatron und Seife durchfeuchtete Ware wird sodann in bekannter Weise in einen eisernen Behälter gebracht, welcher dicht verschließbar und mit Sicherheitsventil, Manometer u. s. w. versehen ist. Die Ware kann in Säcke gebracht und vermittels dieser in den Behälter gehängt, oder sie kann auf einen Rost oder dergl. gelegt werden. Dem Behälter wird Dampf zugeführt oder es wird Dampf in demselben erzeugt, so daß ein bestimmter Überdruck vorhanden ist. Infolge des Durchfeuchtens mit dem Ätznatron und der Seifenlauge und der Wirkung des unter Druck stehenden Dampfes wird die Bleichwirkung und die Zerstörung aller Holzfasern, Baumwollkapselabfälle u. s. w., die in der Rohware sind, in weit kürzerer Zeit als früher durch das Kochen herbeigeführt, so daß auch an Zeit gespart wird.

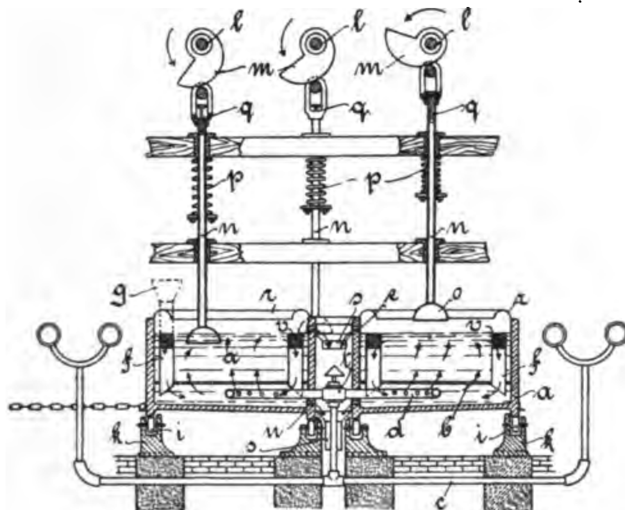
Fig. 23.



Behandeln von Textilgut mit kreisender Flüssigkeit von R. Diederichs (D. R. P. Nr. 184 563). Nachdem das zu behandelnde Arbeitsgut in das Gefäß *a* (Fig. 24) auf den Doppelboden aus Drahtgeflecht oder dergl. *b* gebracht ist, wird durch das Rohr *c* und den mit kleinen Öffnungen versehenen Ring *d* Wasser unter Druck in das Gefäß eingelassen. Dasselbe steigt durch den Doppelboden *b* nach oben, durchdringt das Waschgut, bis es die Überlaufsöffnungen *e* erreicht, welche dann durch einen im Innern des Centralcylinders eingesetzten Ring geschlossen werden, worauf die Wasserzufuhr abgestellt wird. Die Erhöhung der Temperatur der Flüssigkeit bis zur Siedehitze erfolgt durch Dampf, welcher auf demselben Wege wie das Wasser zugeführt wird. Die Zugabe von Chemikalien und Farbstoffen für die verschiedenen Behandlungsprozesse kann in geeigneter Weise durch Rohre mittels Aufsetzen eines Trichters *g* oder dergl. unter den Doppelboden erfolgen. Ist das Bad so zubereitet, wird die Maschine in Gang gesetzt. Das Gefäß *a* wird durch die Antriebsscheibe *h* mittels einer Kette oder dergl. in Drehung versetzt, wobei dasselbe auf Rollen *i* sich bewegt und durch Rollenlager *k* in seiner Lage erhalten bleibt. Gleichzeitig werden durch die auf der Antriebswelle *l* befindlichen Daumenscheiben *m* die Rohre *n* mit den an deren unteren Enden befindlichen Saugbechern *o*, welche halbkugelige, cylindrische oder viereckige oder andere Form haben

können, nach unten in die Flüssigkeit gedrückt; hierbei dehnen sich die Federn *p* aus und die in den Saugbechern befindliche Luft wird zusammengepreßt und entweicht durch die Rohre *n*, indem sich die an

Fig. 24.



deren oberen Enden befindlichen Ventile *q* heben. Sobald eine Daumenscheibe ihren Höhepunkt überschritten hat, schnellt die Feder *p* das Rohr mit dem von der Flüssigkeit gefüllten Saugbecher plötzlich nach oben, wobei das Ventil *q* sich schließt. Hierbei wird das unter dem Saugbecher befindliche Arbeitsgut angesaugt und gehoben, dadurch gelockert und eine Luftverdünnung im Zeuge selbst erzeugt, welches nun wieder die Flüssigkeit in sich saugt. Indem der Saugbecher zugleich ein bestimmtes Maß der Flüssigkeit hebt, wird eine gleiche Menge durch einen oder mehrere Kanäle *f* nach unten unter den Doppelboden gesaugt und so ein Strom in der Flüssigkeit erzeugt. Tritt ein Saugbecher aus der Flüssigkeit aus, so läßt er den Inhalt fallen, während gleichzeitig der folgende Saugbecher eintaucht und Flüssigkeit hebt. Durch diese Tätigkeit der Saugbecher wird nicht allein ein Heben und Senken des Arbeitsgutes erzielt, sondern es wird auch eine horizontale Wellenbewegung der gesamten Flüssigkeit geschaffen, welche zur Lockerung des Arbeitsgutes wesentlich beitragen und ein Eindringen der Flüssigkeit in dasselbe herbeiführen soll, ohne dasselbe von seiner Stelle zu entfernen. Um diese Wellenbewegung zu stärken, sind an dem oberen inneren Rande des Gefäßes die nach unten offenen Hohlreifen *r* angeordnet, an welchen die Wellen sich brechen, dadurch eine rückwirkende Kraft ausüben und gleichzeitig ein Ausspritzen der Flüssigkeit während der Arbeitstätigkeit der Maschine verhindern. Die durch die Saugkraft der

Saugbecher hervorgerufene Bewegung der Flüssigkeit wie des in derselben ruhenden Gutes kann verglichen werden mit derjenigen des Meerwassers bei starkem Sturme. — Soll mit dem Spülen des Arbeitsgutes eingesetzt werden, so werden zunächst die Überlauföffnungen *e* durch Herausnehmen des Verschlußringes geöffnet und in eingangs beschriebener Weise Wasser unter Druck durch das Rohr *c* und den Ring *d* unter den Doppelboden *b* in das Gefäß eingeführt. Hierdurch und in Verbindung mit der Tätigkeit der die Flüssigkeit nach oben hebenden Saugbecher wird ein überaus kräftiger Strom erzeugt, welcher alle Beimischungen aus der Flüssigkeit nach oben führt, wo sie durch die Überlaufsöffnungen *e* in den Trichter *s* des Centralcylinders und durch diesen in den Abflußkanal geleitet werden. — Dieser Spülprozeß kann noch beschleunigt werden dadurch, daß zugleich mit der Wasserzuleitung die Einführung von Preßluft in die Flüssigkeit unter den Doppelboden stattfindet. Zu diesem Zwecke ist in das Rohr *c* ein engeres Centralrohr eingelegt, welches bis zu einem Kopfstück *t* reicht, von wo aus der Eintritt in den Ring *d* erfolgt.

Vorrichtung zum Behandeln von Textilgut mit Flüssigkeiten unter Verwendung einer Flüssigkeitspumpe und eines Steuercylinders zur Umkehr des Flüssigkeitslaufes von E. Tobler (D. R. P. Nr. 190 136) ist dadurch gekennzeichnet, daß der Umsteuercylinder einen schieberartigen, axial beweglichen Kolben besitzt, dessen Durchgangsöffnungen zwecks Regelung des Flottenlaufes unter Vermittelung der Druckdifferenz in der Flüssigkeitsleitung eingestellt werden.

Vorrichtung zum Tränken von Gewebe, Papier, Pappe und anderen Stoffen, bei welcher der Stoff in der Flüssigkeit auf- und abgewickelt wird und die Wickelwalzen durch die Flüssigkeit hindurch bewegt werden, von W. Fink (D. R. P. Nr. 183 696), ist dadurch gekennzeichnet, daß die Achsen der Wickelwalzen durch endlose Ketten auf einer Kurvenbahn fortbewegt werden und die Umdrehung der jeweiligen Aufwickelwalze durch ein gegebenenfalls pendelnd angeordnetes Kettengetriebe erfolgt.

Zweizelliger Färbebottich mit umkehrbarem Flottenlauf und mit lotrechter Scheidewand, die ein Überströmen der Flotte gestattet, von Esser & Cp. (D. R. P. Nr. 187 126). Der Bottich *a* (Fig. 25) ist durch eine Scheidewand *b* in zwei Färberäume zerlegt, welche je durch einen Siebboden *c* unten abgeschlossen sind. Unterhalb der Siebböden *c* befindet sich ein Raum *d*, in welchem mit wagrechter Welle *e* die Förderschraube *f* und die Heizschlangen *g* gelagert sind. Die Förderschraube *f* befindet sich zwischen den beiden Färberäumen innerhalb einer Öffnung *h* der Scheidewand *b*. Der Antrieb erfolgt durch Riemenscheiben *i* von einer Transmission *k* aus. Die Behälterräume können einzeln durch über dieselben auf Rollen heb- und senkbar aufgehängte passende Siebdeckel *m* abgeschlossen werden. — Wird die Förderschraube in Bewegung gesetzt, so fließt je nach der Bewegungsrichtung die Flotte aus dem Raum *d*

von unten in einen Behälterraum, über die Scheidewand *b* in den anderen Behälterraum und von diesem zurück in den Raum *d*.

Vorrichtung zum Behandeln von Textilstoffen mit Flüssigkeiten mittels einer in einem offenen Flüssigkeitsbehälter um eine lotrechte Achse sich drehenden Trommel zur Aufnahme des Arbeitsgutes von T. A. S. Wood (D. R. P. Nr. 184426) ist dadurch gekennzeichnet, daß in der mit einem Siebboden ausgestatteten Trommel ein an der Seitenwandung der Trommel dicht anliegender Preßdeckel mit einem die Auf- und Abbewegung des Preßdeckels bewirkenden Antriebe vorgesehen ist, und daß der Raum zwischen Trommelboden und Boden des Flüssigkeitsbehälters in Abteilungen zerlegt ist durch Einbau von Scheidewänden, die Aussparungen zum Durchtritte von den in bekannter Weise am Trommelboden sitzenden, nach abwärts gerichteten Rührschaufeln tragen.

Fig. 25.

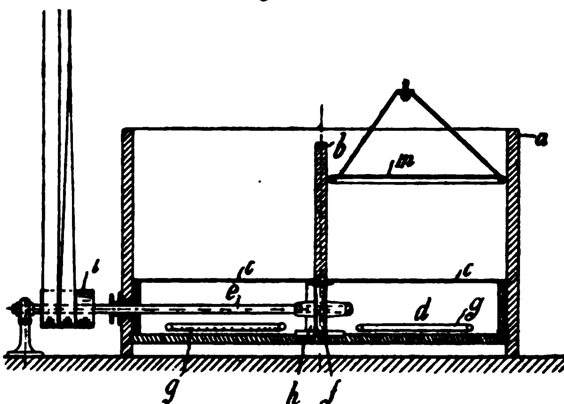
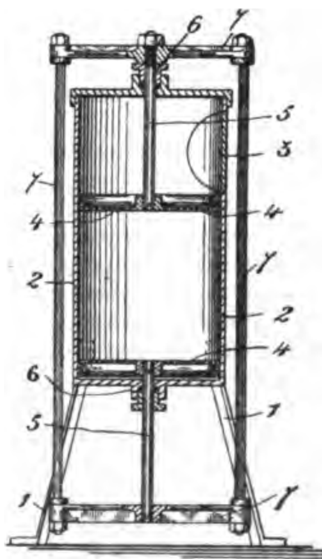


Fig. 26.



Vorrichtung zum Behandeln von Faserstoffen mit Flüssigkeiten innerhalb eines geschlossenen Flüssigkeitsbehälters von M. Evans (D. R. P. Nr. 184425). Auf einem Gestell *1* (Fig. 26) ist ein cylindrischer Behälter *2* befestigt, der ein oder zwei wasserdicht verschließbare Mannlöcher oder Öffnungen *3* besitzt, um die betreffenden Gegenstände hineinlegen zu können. Im Innern des Cylinders sind zwei durchlöcherte Scheiben oder Kolben *4* in einem bestimmten Abstand voneinander angeordnet, die jedoch nicht unmittelbar miteinander verbunden sind und deren Führungsstangen *5* durch Stopfbuchsen an jedem Ende des Cylinders geführt werden.

Die Kolbenstangen sind mit einem Rahmengestell 7 verbunden, das durch einen Handgriff 8 oder Maschinenbetrieb in hin- und hergehende Bewegung versetzt werden kann und die durchlöcherten Scheiben oder Kolben 4 dabei mitnimmt. In den Cylinder 2 wird das Reinigungsmittel, der Farbstoff oder die sonstige Flüssigkeit, mit denen die Wolle oder der Stoff behandelt werden soll, eingebracht, während diese selbst durch die Öffnungen 3 zwischen die durchlöcherten Kolben gelegt werden. Die Öffnung 3 wird dann geschlossen und der Rahmen 7 und damit die Kolben 4 hin- und herbewegt, wobei das Reinigungsmittel oder der Farbstoff durch die Löcher in den Kolben zwischen diese eintritt und auf das Arbeitsgut gelangt. Durch die hin- und hergehende Bewegung wird die Flüssigkeit in bekannter Weise beständig durch den zu behandelnden Stoff hin- und hergeführt.

Verschlußvorrichtung für Druck- und Vakuumbehälter zum Behandeln von Stoffen in Bahnenform von F. Werteker (D. R. P. Nr. 185 535).

Verfahren zum Breitbleichen von Geweben und anderen Textilwaren bei hohem Druck und hoher Temperatur von M. Rovira (D. R. P. Nr. 181 169) ist dadurch gekennzeichnet, daß beim Hindurchführen des Arbeitsgutes durch die abwechselnd angeordneten Flüssigkeits- und Dampfkammern die Flüssigkeit im Gegenstrom zum Gewebelauf durch die Überlaufzellen der Flüssigkeitskammern geführt wird.

Verfahren zum Breitbehandeln von Gewebe in Vorrichtungen zum Waschen, Bäuchen u. s. w. von C. G. Haubold jr. (D. R. P. Nr. 181 170) ist dadurch gekennzeichnet, daß das Gewebe in drei Lagen durch den Behandlungsraum der Vorrichtung hindurchgeführt wird, und zwar unter Spannung in einer oberen und unteren, je die Stelle eines Mitläufers vertretenden Lage und in einer spannungslosen, zwischen diesen beiden Lagen in Falten gehaltenen Mittellage.

Färbvorrichtung für Gewebe von E. A. F. Zillessen (D. R. P. Nr. 181 172) ist gekennzeichnet durch eine Anzahl wagrecht übereinander angeordneter, vom Gewebe im Zickzackweg durchsetzter flacher Mulden, welchen die Färbflotte an der Gewebeaustrittsstelle zugeführt wird, während an der Gewebeeintrittsstelle die Ableitung der Farbflotte nach einem Rohr erfolgt, welches nach dem Flottensammelbehälter führt, der durch Rohre und eine Pumpe mit dem Flottenvorratsbehälter in Verbindung steht.

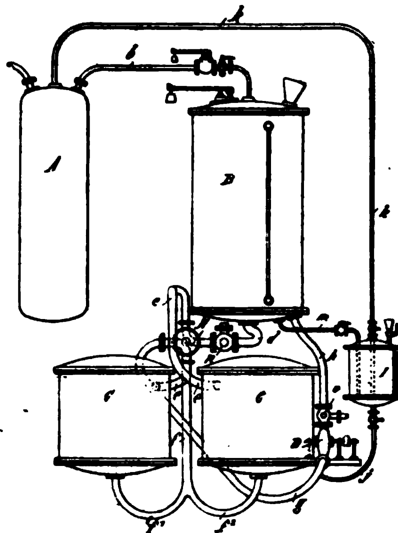
Vorrichtung zum Hindurchführen von Geweben durch mehrere hintereinander stehende Flüssigkeitsbehälter mit Saugtrocknern von Ph. Schneider (D. R. P. Nr. 185 703) ist dadurch gekennzeichnet, daß zwischen Sauger und Bottich ein zweiteiliger Kessel angeordnet ist, dessen einer Teil mit dem Sauger, dessen anderer Teil mit dem Bottich je nach Einstellung eines Hahnes bei ununterbrochenem Betrieb der Maschine in Verbindung gebracht werden kann.

Breitfärbemaschine mit Geweberücklauf (Jigger) von W. Peters (D. R. P. Nr. 189 641) ist dadurch gekennzeichnet, daß der

Jiggerbottich in mehrere Abteilungen geteilt ist, welche die gesamte, der zu behandelnden Gewebebahn entsprechende Farbflottenmenge aufnehmen, um die Gewebebahn bei gleichbleibender Eintauchtiefe zunächst durch eine oder mehrere der Teilmengen führen und den Rest der Flotte bei unveränderlicher Eintauchtiefe des Gewebes allmählich zusetzen zu können.

Vorrichtung zum Behandeln von Faserstoffen unter Druck. Nach L. Détré (D. R. P. Nr. 188568) ist der Flüssigkeitsbehälter *B* (Fig. 27) mit den Behältern *C* verbunden, welche die Faserstoffe enthalten. Eine Umlaufpumpe *D*, die unter einem Druck arbeiten kann, welcher den Druckhöchstwert für den Flüssigkeitsbehälter *B* erreichen kann, ist mit allen Färbebehältern verbunden. Die die zu färbenden Faserstoffe enthaltenden Färbebehälter *C* stehen mit dem Flottenbehälter *B* durch ein Rohr *d* in Verbindung, in welches ein Vierwegehahn *H* eingeschaltet ist, von welchem ein Rohr *e* zu der äußeren Wand der Färbebehälter *C* führt, und zwar mit so viel Abzweigungen, als solche Behälter vorhanden sind. Ein Rohr *f* steht mit seinen Zweigleitungen f^1 mit dem unteren Teil eines jeden Behälters in Verbindung und ein Rohr *g* führt von dem Hahn zu dem Saugstutzen der Pumpe *D*. Schließlich geht noch ein Rohr *h* von dem Druckstutzen der Pumpe unten in den Flüssigkeitsbehälter *B*. Ein Behälter *I* dient während des Arbeitsganges zur Einführung der Beizen, Farben u. dgl., durch welche die Zusammensetzung der auf die zu färbenden Stoffe einwirkenden Flüssigkeit verändert wird. Dieser Behälter ist einerseits durch ein Rohr *j* mit dem Saugstutzen der Pumpe verbunden und andererseits durch ein Rohr *k* mit dem Luftbehälter *A*, von dem er Druck erhält. Der Behälter *I* ist in gleicher Weise durch ein Rohr *m*, das mit einem Hahn versehen ist, mit irgendeinem Punkt des Behälters *B* verbunden, oder auch mit einem der Behälter *C*, vorausgesetzt, daß dieser Punkt über dem Flüssigkeitsniveau liegt. In das Rohr *d* ist ein Dreiwegehahn *n* und in das Rohr *h* ein Dreiwegehahn *o* eingeschaltet. Diese beiden Hähne sind von Hand verstellbar. — Die Zusammensetzung des Bades kann daher beliebig durch Benutzung des Behälters *I* verändert werden, dessen Wirkung sowohl durch die Differenz des zwischen dem Behälter *A* und dem Be-

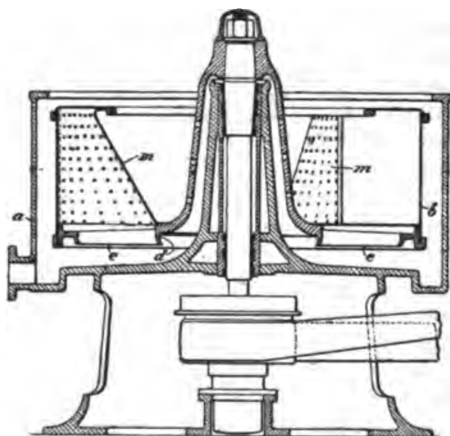
Fig. 27.



hälter *B* vorhandenen Druckes gesichert ist, als auch durch die Ansaugung der Pumpe *D*, welche in gleicher Weise eine vollkommene Mischung des zugeführten Stoffes mit der schon im Behälter vorhandenen Flüssigkeit gestattet.

Schleudermaschine für Färbereien der Färberei- und Appreturgesellschaft (D. R. P. Nr. 183 697 u. 187 128). Die umlaufende, am Umfang durchbrochene Schleudertrommel *b* (Fig. 28) ist am Boden mit schlitzförmigen Durchbrechungen *d* und längs diesen mit Förderschaufeln *e* versehen. Über einzelnen Bodendurchbrechungen *d* der Schleudertrommel erheben sich im Innern der Trommel hohle, über deren ganze Höhe sich erstreckende Verteilungskörper *m*, welche im wagrechten Querschnitt die Form eines liegenden U aufweisen und mit vielen Löchern versehen sind. Zwischen diesen Verteilungskörpern, die z. B. aus Blech bestehen können, wird das Fasergut in die Trommel eingepackt. Sie sind so ausgebildet, daß ihre Raumweite im wagrechten Querschnitt nach oben zu allmählich abnimmt. Nach dem Trommelumfang zu sind diese Verteilungskörper durch nicht durchbrochene Teile des Mantels der Trommel abgeschlossen. Die durch die Bodendurchbrechungen *d* der Trommel vermittels der Förderschaufeln *e* aus dem Unterteil des Kessels *a* unter Druck in das Trommelinnere zurückgeförderte Flüssigkeit findet folglich innerhalb der Verteilungskörper *m* einen von Fasergut gänzlich freigehaltenen Raum und kann von hier aus keinen anderen Ausweg nehmen als durch die vielen, allseitig angebrachten Löcher der Verteilungskörper. Sie wird daher durch diese Löcher nach allen Seiten hin hindurchgetrieben, um das zwischen den Verteilungskörpern *m* in die Trommel eingepackte Fasergut in verteiltem Zustand, gewissermaßen in einzelnen Strahlen, zu durchfließen. Durch diese gleichsam brauseartige Verteilung der Flüssigkeit soll eine durchweg gleichmäßige und intensive Behandlung des Fasergutes erzielt werden.

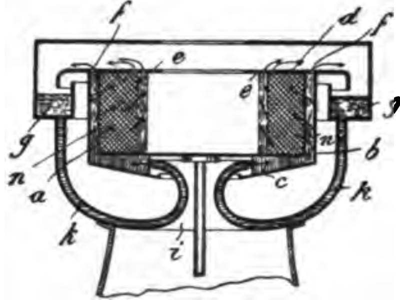
Fig. 28.



Schleuder zum Behandeln von Fasergut und anderen Stoffen mit Flüssigkeiten, die in zentripetaler Richtung in das Arbeitsgut eintreten, von Gebr. Heine (D. R. P. Nr. 182 556), ist dadurch gekennzeichnet, daß der in bekannter Weise zwischen Siebmantel *a* (Fig. 29) und geschlossenem Mantel *b* vorhandene Zwischenraum *n* einerseits durch

kleine, eine Drosselung bewirkende, gegebenenfalls verschließbare Ausflußöffnungen *f* mit einer Auffangschale *g*, andererseits mit einer unterhalb der Schleudertrommel angeordneten Vorkammer *c*, die von der Auffangschale *g* aus mit Flüssigkeit gespeist wird, in Verbindung steht.

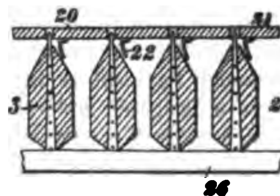
Fig. 29.



V o r r i c h t u n g z u m F ä r b e n, B l e i c h e n u n d W a s c h e n v o n T e x t i l s t o f f e n mit zwei durch eine Scheidewand getrennten und durch Überlauf verbundenen Bottichhälften oder Behältern mit central angeordneten Flüssigkeitsrohren, welche mit einer Pumpe so verbunden sind, daß Flüssigkeit in oder aus den Behältern geleitet und ein Kreislauf derselben bewirkt werden kann, von H o l l e & C p. (D. R. P. Nr. 192 517), ist dadurch gekennzeichnet, daß an einem die beiden Behälter verbindenden Rohr ein nach der Pumpe und den Spulenträgern führendes Rohr und derartige Steuerorgane angeordnet sind, daß die Flüssigkeit nicht nur im Kreislauf durch beide Behälter bewegt werden kann, sondern daß es auch möglich ist, aus beiden Behältern zugleich oder aus jedem einzelnen die Flüssigkeit absaugen oder diese in beide Behälter zugleich oder in den einzelnen Behälter einführen zu können, so daß je nach Erfordernis oder Wunsch die Flüssigkeit im Kreislauf durch beide oder nur durch einen Behälter geführt bez. ein abwechselndes Saugen und Drücken der Flüssigkeit in beide oder in den einzelnen Behälter ermöglicht wird.

S p u l e n h a l t e r f ü r V o r r i c h t u n g e n z u m B l e i c h e n, F ä r b e n u. s. w. von aufgesteckten Garnspulen von H. L' H u i l l i e r (D. R. P. Nr. 181 240). Fig. 30 zeigt eine Anordnung, bei welcher die durchlochten Dorne *3* die Spulen *2* tragen. Über diesen liegt eine Platte *20*, in deren Löcher *21* die Köpfe der Spulen passen. An der Seite eines jeden Loches ist an der Platte eine Flachfeder *22* befestigt, deren unterer Teil gegen das Oberteil der Spule drückt. Derartig angeordnete Flachfedern *22* berühren infolge ihrer Biegsamkeit selbsttätig die Spulen, auch wenn unbedeutende Unterschiede in der Form der Spulen vorhanden sind. Eine Lageveränderung der Spule ist auf diese Weise unmöglich geworden, ohne in irgend einer größeren Fläche den Kreislauf der Flotte zu unterbrechen. Diese Befestigungsweise soll besonders dann verwendet werden, wenn die Spulen rund angeordnet sind,

Fig. 30.

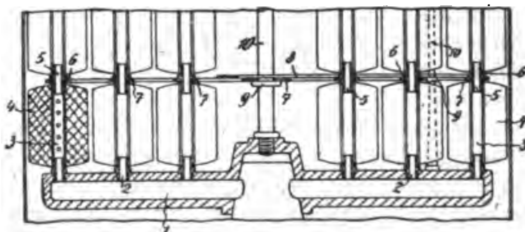


es also nicht möglich ist, sie in geradliniger Reihe aufzustellen, und wo man sie folglich auch nicht mit einer geradlinig angeordneten Flachfeder halten kann.

Ausfüllstoff für das Färben von verpackten Spulen von H. L'Huillier (D. R. P. Nr. 185 088) ist dadurch gekennzeichnet, daß er aus Korkstücken besteht, die in bekannter Weise in die Zwischenräume zwischen den einzelnen Spulen gebracht werden.

Vorrichtung zum Färben und Bleichen von Kreuzspulen. Nach O. Rothemann (D. R. P. Nr. 190 139) sind in den Einsatzboden *1* (Fig. 31) für den Kreuzspulenfärbeapparat die Nippel *2* eingeschraubt. Über die Nippel *2* sind die durchlochten Papierhülsen *3* und über diese die Kreuzspulen *4* gesteckt. In das obere Ende der Papierhülsen *3* sind die Übergangsnippel *5* eingesteckt, auf deren oberes Ende die Papierhülsen *3* der nächst höheren Spulengruppe aufgesteckt sind. Die Bunde *6* der Übergangsnippel *5* liegen auf Ringen *7* auf, welche untereinander durch eine Querschiene *8* verbunden sind. Das Ringsystem ruht auf Bunden *9* senkrecht stehenden Distanzbolzen *10* auf, welche in den Einsatzboden des Aufsteckapparates eingeschraubt sind. Die Entfernung der Bunde *9* der Distanzbolzen *10* voneinander entspricht der Höhe der Papierhülsen. Das Gewicht der auf einem Ringe stehenden Spulen wird von dem Ringe aufgefangen und auf die Distanzbolzen *10* übertragen, so daß die Papierhülsen der unteren Spulen von dem Gewicht der oberen Spulen entlastet sind.

Fig. 31.

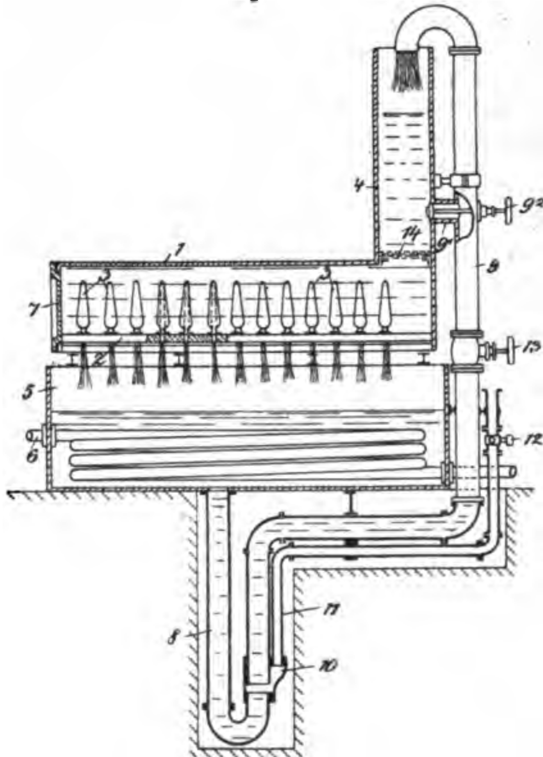


Verfahren zum Vorbereiten von Woll- und Halbwollgarnen in Kötzerform für die Behandlung mit Bleich-, Färbe- und ähnlichen Flüssigkeiten von H. Giesler (D. R. P. Nr. 185 149) ist dadurch gekennzeichnet, daß die in den Garnkörpern steckende Papierhülse herausgenommen und durch eine der bekannten, gegen Flüssigkeit widerstandsfähigen gelochten Hülsen aus Metall oder ähnlichem Stoff ersetzt wird.

Vorrichtung zur Behandlung von Wolle, Halbwolle, Garnen und anderem Textilgut mit einer unter Druck durch das Arbeitsgut geleiteten, frei abfließenden Flüssigkeit von H. Giesler (D. R. P. Nr. 188 960) ist dadurch gekennzeichnet, daß der Arbeitsgutbehälter zur Regelung des Flüssigkeitslaufes mit einem Turmaufsatz versehen ist. — Bei der Ausführungsform (Fig. 32) findet die Förderung der Flüssigkeit aus dem Behälter *5* in dem Turmaufsatz *4* und von dort in den Materialbehälter *1* durch eine Preßluftfördervorrichtung statt. Es

geschieht dies mittels der Förderleitung *8*, *9*, indem in den Rohrstrang *9* bei *10* Preßluft eingeführt wird. Die Zuführung der Preßluft erfolgt durch die Leitung *11*, wobei durch die Anordnung eines Ventiles *12* eine Einstellung der zugeführten Preßluftmenge und dadurch eine Einstellung der zu fördernden Flüssigkeit ermöglicht wird. In dem Rohrstrang *9* kann ein weiteres Einstellventil *13* vorgesehen sein. Nachdem die Flüssigkeit im Behälter *5* vorbereitet und gegebenenfalls zum Kochen gebracht, ferner der Materialbehälter *1* in gewünschter Weise beschickt ist, wird die Förderleistung der Fördervorrichtung *11* durch entsprechende Einstellung des Ventiles *12* und gegebenenfalls auch durch das Ventil *13* der Druckleitung *9* auf die gewünschte Fördermenge eingestellt, die in der Zeiteinheit auch durch das zu behandelnde Material geleitet werden soll. Die Flüssigkeit gelangt durch die Leitung *9* in den Turmaufsatz *4* und von dort aus in den Materialbehälter *1*. Von da geht die Flüssigkeit durch die Wickelung der Spulen, durch die durchlöcherten Spulenhülsen und durch die Öffnungen des Bodens *2* in den Flüssigkeitsbehälter *5*, um von neuem angeschöpft zu werden. Das Förderrohr *9* ist zweckmäßig an einer der unteren Stellen in der Nähe des unteren Endes des Turmaufsatzes mit diesem durch eine Leitung 9^1 verbunden, die etwa mittels des Ventiles 9^2 absperrbar sein kann. Ist letzteres geöffnet, so besteht der Vorteil, daß die geförderten Flüssigkeitsmengen nicht bis über den oberen Rand des Turmaufsatzes emporgefördert zu werden brauchen, sondern bereits in dem unteren Teile durch das Verbindungsrohr 9^1 eintreten können. Es wird hierdurch an Kraft gespart, indem die Flüssigkeit nicht höher als notwendig ge-

Fig. 32.



fördert zu werden braucht, was namentlich bei geringer Standhöhe eine Rolle spielt.

Vorrichtung zum Färben, Waschen u.s.w. von Textilgut mit Luft- und Flüssigkeitsleitungen, mit denen die Arbeitsgutträger in Verbindung gebracht werden können, von F. Scharmann (D. R. P. Nr. 182 625) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Arbeitsträger sowohl gemeinsam um die lotrechte Achse eines inmitten der Flüssigkeitsbehälter befindlichen Ständers als auch einzeln um wagrechte Achsen drehbar angeordnet sind.

Kegelförmiger Bottich zum Behandeln von Garnen in Spulen- oder Kötzerform mit Flüssigkeiten, z. B. mit Flotte, von Gaydet et Fils (D. R. P. Nr. 181 171) ist dadurch gekennzeichnet, daß derselbe auswechselbare, mit Aufsteckhülsen für das Arbeitsgut versehene Platten von kegelförmiger Gestalt besitzt, die mit ihren Randflächen gegen die Bottichwandung oder gegen Anschlagringe an der Bottichwandung gepreßt werden können.

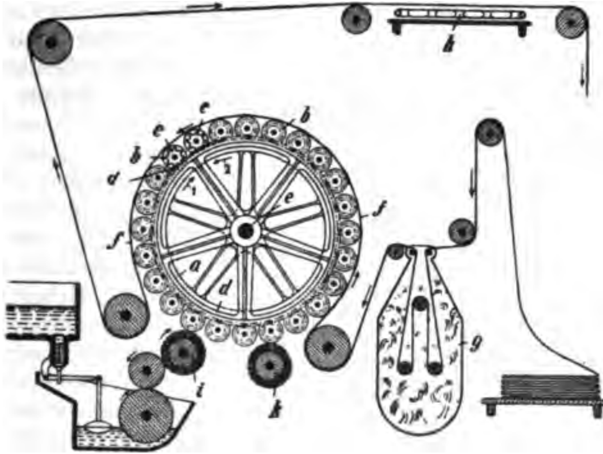
Arbeitsgutbehälter für Färbvorrichtungen mit beweglichem Boden von F. J. Stone (D. R. P. Nr. 190 445) ist dadurch gekennzeichnet, daß der Boden auf Stäben ruht, die im Arbeitsgutbehälter seitlich herausziehbar gelagert sind.

Vorrichtung zur Herstellung quer abschattierter Färbungen im Klotzwege auf Geweben, Ketten- und Papierbahnen von M. Becke (D. R. P. Nr. 185 702) ist gekennzeichnet durch eine mit in Achsenrichtung verlaufenden Leisten versehene Walze, deren Erhebungen in Farbtröge eintauchen, die der Drehung der Walze entsprechend unter dieser fortbewegt werden.

Vorrichtung zum Auftragen von Flüssigkeiten, z. B. von Färbeflüssigkeit, mittels Walzen auf eine Stoffbahn von C. Kübler (D. R. P. Nr. 187 124). Die auf dem Umfang einer Trommel *a* (Fig. 33) drehbar gelagerten Auftragwalzen *b* stehen durch Zahntriebe *c* mit einem Zahnrad *d* in Verbindung, das lose auf der Trommelachse *e* sitzt und unabhängig von der Trommel gedreht werden kann. Während ein Gewebe oder ein anderer Stoff *f* um den Walzenkranz herumgeführt wird, erhalten die Walzen *b* außer ihrer Bewegung um die Trommelachse eine durch das Zahngetriebe *c d* veranlaßte Drehung um ihre eigenen Achsen. Die Walzen werden bei ihrer Bewegung um die Trommelachse an einem Farbwerk vorbeigeführt und mit Farbe versehen und außerdem durch das Zahngetriebe mit unter sich ganz gleicher Geschwindigkeit um ihre eigenen Achsen gedreht. Infolgedessen geben sie, wenn die Farbe auf ihren Oberflächen gleichmäßig verteilt ist, an alle Stellen des Gewebes oder einer anderen Ware in ganz gleicher Menge und Verteilung Farbe ab. Da jede Stelle des Stoffes mit einer großen Anzahl von Walzenstellen in Berührung kommt, die immer die gleiche Menge Farbe abgeben, so genügt eine sehr dünne Auftragung der Farbe auf die Walzen, wodurch die gleichmäßige Übertragung der Farbe auf den Stoff noch erhöht wird. — Bei der Vorrich-

tung bilden die Walzen sich völlig gleich verhaltende Glieder eines Walzenkörpers, entsprechen also einer einzigen großen Walze. Sie

Fig. 33.

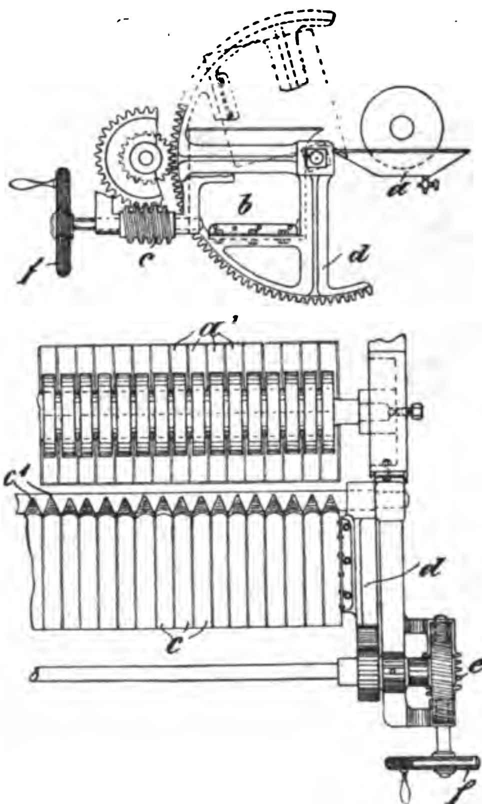


können mit solcher Geschwindigkeit um ihre Achsen gedreht werden, daß eine Strecke der Ware von einer gleich langen, einer kürzeren oder längeren Strecke jedes Walzenumfanges behandelt wird. Die Stoffbahn oder Ware kann vor dem Auftragen der Farb- oder anderen Flüssigkeiten durch einen Dämpfapparat *g* geführt werden, wo sie zwecks leichteren Anfärbens vorgedämpft wird, und die angefärbte oder ähnlich behandelte Ware kann über einer Trockenvorrichtung *h* getrocknet werden.

Vorrichtung zum Zufüllen von Farben für Färbe- und Druckmaschinen mit geteiltem Farbtrog und darin umlaufenden Farbübertragungswalzen der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 181 055). Dem abgeteilten Farbtrog *a* (Fig. 34 S. 426) der Maschine gegenüber wird an dem Gestell der Färbebez. Druckmaschine ein in die gleiche Anzahl von Abteilungen *c* zerfallender Vorratstrog *b* angebracht, dessen oberer Rand etwas höher steht als der des abgeteilten Farbtroges *a*. Dieser Vorratstrog geht in der Tiefe weit unter den eigentlichen abgeteilten Farbtrog hinunter und ist auch in der Längsrichtung viel größer. Es haben infolgedessen die einzelnen Abteilungen etwa den 15- bis 20fachen Fassungsraum, z. B. bei 40 Abteilungen auf 1 m Arbeitsbreite je 1 *l* Inhalt. Die einzelnen Abteilungen des Vorratstroges sind unter sich genau gleich groß und an der dem Farbtrog zugekehrten Seite mit röhren- oder schnabelartigen Ausgüssen versehen. Aus diesen Ausgüssen c_1 erfolgt beim Heben und Neigen des Troges ein Ausfließen der Farbe in die ihnen entsprechenden Abteilungen a_1 des Farbtroges. Das Heben und Neigen der Vorratsbehälter

für die Farbe wird dadurch herbeigeführt, daß der Vorratstrog um die dem Farbtrog zugekehrte Kante drehbar ist, was durch Anbringung eines gezahnten Kreissegmentes *d* erreicht wird, das mit Hilfe einer Schnecke *e* und eines damit in Verbindung gebrachten Handrades *f* gedreht und damit der Vorratsbehälter gehoben und gesenkt werden kann. Diese Anordnung gestattet, während des Durchlaufens der in abschattierten Farben zu färbenden oder zu bedruckenden Waren durch die Maschine den eigentlichen abgeteilten Farbtrog immer so weit gefüllt zu halten, daß die Arbeit keine Unterbrechung erleidet. Infolgedessen können 400 bis 500 m Ware auf der Maschine gefärbt oder bedruckt werden, bevor ein Nachfüllen der Abteilungen des Vorratsbehälters mit den Farben erforderlich ist.

Fig. 34.



Mehrfarbendruckmaschine mit Vortrockenvorrichtung zwischen je zwei Musterwalzen von E. Rotzinger (D. R. P. Nr. 189 035). — Walzendruckmaschine von W. Pickup und W. Knobles (D. R. P. Nr. 189 661).

Verfahren zur Herstellung von Walzen zum mustergemäßen Auftragen von Farbstoff in verschiedenen Farben auf ein geprägtes Muster von F. Walton (D. R. P. Nr. 178 398) ist dadurch gekennzeichnet, daß man in an sich bekannter Weise Abgüsse der Prägewalze herstellt, und von der Oberfläche dieser abgegossenen Walzen diejenigen Stellen des Prägemusters, welche keine Farbe auf die Stoffbahn aufbringen sollen, entfernt.

Vorrichtung zum Appretieren von Gewebebahnen von W. Elbers (D. R. P. Nr. 186 049) ist dadurch gekennzeichnet, daß zwischen einer, mit einer Trockenmaschine ausgestatteten Tränkvor-

richtung und einer hierauf folgenden zweiten, mit unabhängigem Antriebe ausgestatteten Tränk- und Spannvorrichtung eine Vorrichtung zum vorübergehenden Aufspeichern beträchtlicher Warenlängen vorgesehen ist.

Vorrichtung zum Geradeführen breitlaufender Gewebebahnen mittels eines quer zur Appreturmaschine verschiebbaren Warentisches von C. G. Haubold jr. (D. R. P. Nr. 187 679).

Vorrichtung mit abhängig voneinander schwingenden Leit- und Breitstreckorganen zum Einführen laufender Gewebebahnen in Appreturmaschinen von W. Müller (D. R. P. Nr. 178 234) ist dadurch gekennzeichnet, daß eine Breitstreckwalze oder -schiene und je eine vor oder hinter derselben angeordnete Leitwalze um eigene Drehzapfen entgegen der Wirkung von Federn in der Laufrichtung des Gewebes schwingbar angeordnet sind.

Quetschwalze von F. Reddaway (D. R. P. Nr. 192 779) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Außenfläche der Walze aus Hartgummi oder Ebonit besteht, und daß zwischen der genannten Ebonitaußenfläche und der an der Welle liegenden Hartgummischicht eine elastische Zwischenlage aus weichem Gummi vorgesehen ist.

Gewebetrockenmaschine mit hintereinander geschalteten Trockenkammern, durch welche die Gewebebahn der Trockenluft entgegengeführt wird, von F. Haas (D. R. P. Nr. 177 918), ist dadurch gekennzeichnet, daß zum Zwecke der Carbonisation des Gewebes eine der Trockenkammern, in welche die Stoffbahn bereits vollständig trocken eintritt, stärker beheizbar und aus dem Trockenluftstrom ausschaltbar ist, wobei gleichzeitig die Einrichtung getroffen ist, eine abgestufte Abkühlung der die Carbonisationskammer verlassenden Stoffbahn in den folgenden Kammern erfolgen lassen zu können.

Dampfheizvorrichtung zum Trocknen von Gewebe- und anderen Stoffbahnen von M. Schewczik (D. R. P. Nr. 180 140 u. 186 003) ist dadurch gekennzeichnet, daß zwei oder mehrere Dampfheizplatten innerhalb eines unten und oben offenen Mantels in Abständen parallel übereinander angeordnet sind.

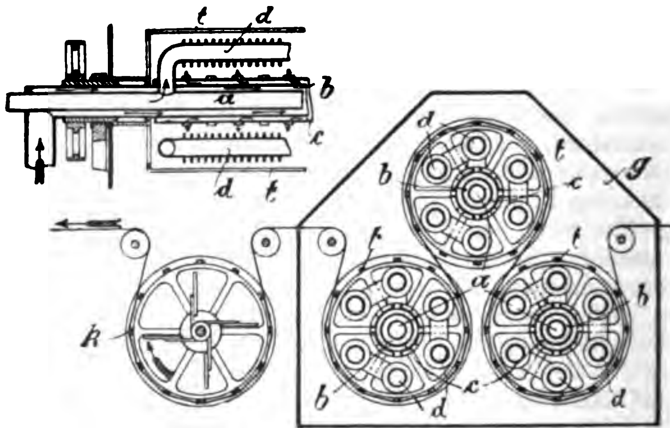
Vorrichtung zum Trocknen von Garn und Fasermaterial in Wickelform durch stoßweise stattfindendes Entlüften und Durchleiten eines gas- oder dampfförmigen Wärmeträgers durch das Arbeitsgut von Rudolph & Kühne (D. R. P. Nr. 186 004) ist dadurch gekennzeichnet, daß der Trockenkasten zur Aufnahme der in bekannter Weise in durchlässigen trommelförmigen Behältern befindlichen Wickel in geneigter Lage angeordnet ist, und in seinem oberen Teile einen Anschluß zur Luftpumpe, in seinem unteren Teile einen Anschluß an die Rohrleitung für den gas- oder dampfförmigen Wärmeträger besitzt.

Trockenvorrichtung für Kettenschlichtmaschinen, bei welchen die getränkte Kette zickzackartig durch eine mit Ventilatoren und Radiatoren versehene Kammer geführt wird, von C. H. Vandamme (D. R. P. Nr. 190 444), ist dadurch gekennzeichnet, daß die

Webkette nach gemeinsamer Tränkung der Fäden in verschiedene Abteilungen der Trockenkammer geführt wird, so daß die verschiedenen Fäden, welche gleichmäßig getränkt sind, infolge der Zerteilung ausgebreitet und schnell und gleichmäßig getrocknet werden.

Vorrichtung zum Trocknen geschlichteter Garne unter Anwendung von Skeletttrommeln mit Rippenheizrohren, welche die in den Trockenraum unter Druck eingeleitete Trockenluft erwärmen, von Holle & Cp. (D. R. P. Nr. 187 127). In dem üblichen Gehäuse *g* (Fig. 35) sind drei oder auch mehr Skeletttrommeln *t* angeordnet, deren Hohlachse durch ein entsprechend weites Dampfrohr *a* gebildet wird. Dieses ist mit einem Rohr *b* umgeben, welches die Trockenluft zuleitet,

Fig. 35.

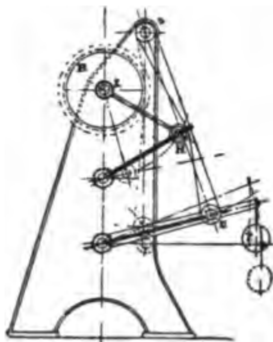


die sich an dem Dampfrohr erhitzt. Das Rohr *b* ist von einem dritten, etwas weiteren Rohr *c* umgeben, in welches es durch Öffnungen an seinem hinteren Ende die Luft austreten läßt. Dieses Rohr ist nach allen Richtungen hin durchlocht oder mit Düsen versehen. Außerhalb der Mitte der Skeletttrommel sind weitere, mit Rippen versehene Dampfheizrohre *d* angebracht. Zu beiden Seiten des Gehäuses befinden sich noch weitere Skeletttrommeln *s* und *k* mit innerhalb derselben angebrachten Flügelwellen. Vermittels der Trommel *s* findet eine Vortrocknung und vermittels der Trommel *k* eine Kühlung der durch die heiße Luft und durch das Dampfrohr erhitzten Waren statt. Wird, nachdem die Trommeln in bekannter Weise in Umdrehung versetzt sind, der Dampf und die Trockenluft durch die Rohre *a* und *b* zugeführt, so streicht letztere an dem Rohr *a* hin und wird dadurch erhitzt und, nachdem sie in das Rohr *c* eingetreten ist, nach allen Richtungen hin ausgeblasen. Sie trifft dabei zum Teil die Rippenheizrohre *d*, und zum anderen Teil wird sie durch die von diesen ausgestrahlte Wärme beein-

flußt, so daß sie noch weiter erwärmt wird. Infolge der stark erhitzten Luft und infolge der gleichzeitigen Wirkung der Dampfrohre findet eine starke Trocknung der geschlichteten Ware statt, so daß das Garn das Gehäuse vollständig getrocknet verläßt.

Vorrichtung zum Trocknen, Glätten und Bürsten von Strähngarnen mit geringer Zugfestigkeit im nassen Zustande von M. Hölken (D. R. P. Nr. 179 864) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Spannwalze *U* (Fig. 36) für die Garnsträhne und die Trockenwalze *H* auf Hebeln entlang so verschiebbar angeordnet sind, daß die Garnsträhne nach Maßgabe ihrer durch die fortschreitende Trocknung zunehmenden Zugfestigkeit in bekannter Weise nachgespannt und sodann oder gleichzeitig in den Bereich der Bürstenwalze *B* gebracht werden können.

Fig. 36.



Patentierte Verfahren. Alkalisuperoxydpatrone für Bleichzwecke. Nach M. Haase (D. R. P. Nr. 190 140) bildet man aus Stearin einen Hohlkörper, füllt diesen mit Alkalisuperoxyd und verschließt darauf die Stearinhülse mit einem Stearinstopfen, den man durch ein warmgemachtes Werkzeug luftdicht mit der Hülse verschmilzt. Bringt man eine solche Patrone in warmes Wasser, so schmilzt die Stearinhülse bei etwa 50°, worauf das Wasser langsam Zutritt zum Superoxyd findet, welches sich hierdurch in bekannter Weise zu aktivem Sauerstoff und Alkalihydrat zersetzt. Das erstere kann sofort seine bleichende Wirkung auf in dem Wasser gleichfalls befindliche Wäsche ausüben, wogegen sich unter dem Einfluß der Wärme das Alkalihydrat mit der Stearinsäure zu einer Seife verbindet, die gleichzeitig als Waschmittel zum Reinigen der schmutzigen Wäsche dient. — Da aber die Stearinpatronen leicht durch Bruch u. s. w. beschädigt werden können, so kann man sie dadurch vor Beschädigung bewahren, daß man die Patronen mit einem Seifenblock umschließt, der im Innern einen für die Patrone passenden Hohlraum besitzt und der in seinen Größenverhältnissen der Menge des Alkalisuperoxyds und damit einem bestimmten Quantum Wäsche entspricht. — Bei der Behandlung mit warmem Wasser löst sich zuerst die Seife auf, alsdann schmilzt die Stearinsäure und gestattet dem Wasser den Zutritt zum Superoxyd, wobei die bereits oben beschriebenen Wirkungen eintreten. — Um ein ruhiges Auflösen des in die Patrone einzufüllenden Superoxyds im Wasser ohne plötzliche Zersetzung zu befördern, kann das Alkalisuperoxyd durch Zusammenschmelzen mit irgend einem indifferenten Salze (z. B. Potasche, Kochsalz u. s. w.) beständiger, d. h. für Wasser weniger leicht angreifbar gemacht werden.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 191 878) ersetzt man das Stearin als Material zur Herstellung des zur Aufnahme des Superoxyds bestimmten Hohlkörpers durch einen wasserundurchlässigen, bei gewöhnlicher Temperatur festen, aber bei einer Temperatur von 100° und darunter schmelzenden Stoff, wie Paraffin, Ceresin, Wachs oder dgl., zum Zwecke, durch Hineinwerfen der Patrone in heißes Wasser oder heiße Seifenlauge ein selbsttätiges Öffnen der Alkalisuperoxydpatrone herbeizuführen.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 191 887) kleidet man eine geeignete Aushöhlung im Innern eines Stückes Seife mit Stearin, Paraffin, Ceresin, Wachs oder einem anderen wasserundurchlässigen, bei gewöhnlicher Temperatur festen, aber bei einer Temperatur von 100° und darunter schmelzenden Stoff in der Weise aus, daß man flüssiges Stearin oder dgl. in die Höhlung eingießt und es sofort wieder ausgießt, so daß nur ein beim Erkalten fest werdender dünner Überzug von Stearin oder dgl. an den Innenflächen der Aushöhlung haften bleibt, worauf man die erforderliche Menge Alkalisuperoxyd in diese Aushöhlung hineinbringt und sie durch einen auf der unteren Fläche mit Stearin u. s. w. überzogenen Seifenstöpsel luftdicht verschließt.

Verfahren zum Abwaschbarmachen von gestärkten und geplätteten Wäschestücken von E. A. Closmann (D. R. P. Nr. 190 671) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Wäschestücke mit Hilfe einer Lösung von Kollodiumwolle in Amylacetat überzogen werden. Dieses geschieht in der Weise, daß man die betreffenden Wäschestücke zunächst mit einer Lösung von Kollodiumwolle in Amylacetat überzieht, die fein verteiltes Zinkweiß oder dgl. enthält, wodurch die tiefliegenden Poren verstopft werden und gleichzeitig eine Grundierung erzielt wird, ohne daß die Gewebemarkierung, die sich hierbei plastisch hervorhebt, verloren geht. Diese so grundierte Fläche wird dann je nach dem gewünschten Glanze ein- oder mehrmals mit einer reinen Lösung von Kollodiumwolle in Amylacetat überzogen. Man erhält so einen leicht zu reinigenden Überzug, der weder abblättert, noch beim Biegen rissig wird, noch seine Farbe beim längeren Gebrauche und vielmaligen Reinigen verändert.

Entsäuern nitrierter Gewebe. Nach E. Callenberg (D. R. P. Nr. 191 656) ist bekannt, daß die der nitrierten Baumwolle anhaftende Mischsäure durch Wasser langsam verdrängt und die Nitrocellulose so entsäuert wird. Dieses Verfahren ist für Baumwolle in Flockenform ohne weiteres anwendbar; denn wenn es auch sehr oft vorkommt, daß durch unregelmäßiges Sinken der Säure und Nachrücken des Wassers lokale Erhitzungen und damit Zersetzungen der Nitrocellulose eintreten, die sich durch schleimige grüne oder durch körnige weiße Produkte bemerkbar machen, so bedingt dies doch nur verhältnismäßig geringe Verluste. Will man aber baumwollene nitrierte Gewebe nach dem Verdrängungsverfahren entsäuern, so hat man fast jedesmal mit lokalen Zersetzungen zu rechnen, und zwar hier um so mehr, als die

Gewebe, vor allem die dicken und rauhen, nicht gleichmäßig im Nitrierbade aufeinander liegen. Jede, auch die geringste Zersetzung gibt aber sofort oder gleich beim Gebrauch eine schadhafte Stelle, meist unmittelbar ein Loch, so daß solche Gewebe, als Filter z. B., völlig unbrauchbar sind. — Ein Eintauchen der nitrierten Gewebe in Wasser ist bei größeren Stücken wegen der Gefahr lokaler Zersetzungen ebenfalls nicht angängig; zudem bringt dies große Säureverluste mit sich, zumal ein Abschleudern in Zentrifugen kaum möglich ist. — Um das Verdrängungsverfahren für nitrierte Gewebe anwendbar zu machen, legt man zwischen je zwei Tücher eine durchlochte Platte, die aus einem der angewandten Säure widerstehenden Material besteht und so dick ist, daß die Gewebelagen nicht in direkte Berührung kommen. Bei dünnen Geweben genügt z. B. ein Aluminiumdrahtgewebe von 0,75 mm Drahtstärke bei 1 mm Maschenweite. Diese Platten bewirken zugleich, daß die Tücher stets glatt liegen bleiben und nicht Knicke u. s. w. bekommen, die später schlecht zu entfernen sind. Auf diese Weise lassen sich auch ganze Tuchstücke leicht und sicher nitrieren, was bisher unmöglich war, indem man am Ende des Nitriergefäßes umfaltet, nachdem jedesmal ein Diaphragma zwischengelegt ist.

Verfahren zur Behandlung von Garnen und anderen aus Zellstoff bestehenden Faserstoffen von J. H. Ashwell (D. R. P. Nr. 181466) ist dadurch gekennzeichnet, daß die betreffenden Faserstoffe in feuchtem Zustande der Behandlung mit Natronlauge, darauf unter Spannung der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff in bekannter Weise unterworfen werden und schließlich nach gleichfalls unter Spannung erfolgtem Trocknen behufs Rückbildung des Zellstoffs in Kochsalz-, Natriumsulfat- oder dgl. Lösungen gekocht werden. Das feuchte Garn wird etwa 2 Stunden lang in einem Bade von Natron- oder Kalilauge von 1,15 bis 1,30 spez. Gew. behandelt, dann von der überschüssigen Feuchtigkeit am besten mittels einer Schleudermaschine befreit und in Strähnen aufgespannt. Dazu wird das Garn auf mit Glasemaille versehene Rollen gebracht und dann der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs etwa 2 bis 5 Stunden lang bei 32 bis 49° ausgesetzt, bis es gelatiniert ist. Nach Entfernung des Schwefelkohlenstoffs wird das Garn durch einen heißen Luftstrom getrocknet und dann etwa 1 Stunde lang in einer Kochsalz- oder Natriumsulfatlösung oder einem Gemisch beider Salze gekocht und schließlich gewaschen und getrocknet. — Die Zeitdauer der einzelnen Vorgänge und die Mischungsverhältnisse können je nach der Art des Garnes, das man zu erhalten wünscht, geändert werden.

Verfahren zur Herstellung leicht Flüssigkeit aufnehmender Gespinste von R. Goldschmidt (D. R. P. Nr. 181986) ist dadurch gekennzeichnet, daß nur ein Teil der zu verspinnenden Fasern mit den bekannten, die Netzung der Gespinste mit Bleich-, Färb- und dergleichen Flüssigkeiten erleichternden Mitteln getränkt wird.

Verfahren zum Beizen von Wolle von F. Blumenthal und J. Wolff (D. R. P. Nr. 189 662) ist dadurch gekennzeichnet, daß neben Chrom- oder Tonerdeverbindungen die Abfalllaugen der Gallussäurefabrikatien mit oder ohne Schwefelsäure verwendet werden. — Die gut benetzte tierische Faser wird in dem Beizbad mit der üblichen Menge Kaliumbichromat mit oder ohne Schwefelsäure langsam zum Sieden erhitzt, gut gespült und dann gefärbt. Das Ausfärben der so gebeizten Wolle geschieht in gleicher Weise wie bei der mit Milchsäure oder Lignorosin behandelten Faser. Beispielsweise erzielt man mit 3 Proz. Abfalllauge von 30° Bé., 1½ Proz. Kaliumbichromat und 1½ Proz. Schwefelsäure genau dieselbe Mischung wie mit 3 Proz. Milchsäure, 1½ Proz. Kaliumbichromat und 1½ Proz. Schwefelsäure.

Verfahren zum Niederschlagen von Chromoxyd auf tierische oder pflanzliche Fasern zum Färben oder Drucken von H. Lange und R. Escales (D. R. P. Nr. 186 692) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Fasern mit Lösungen der Tetrarhodanatodiaminchromisäure oder ihrer Salze, event. in Gegenwart von Alkali, Säure oder sauren Salzen behandelt wird. — Das Material, welches gefärbt werden soll, wird kalt oder heiß mit der Lösung des Salzes behandelt und in besonderem Bad gefärbt. Auch kann das Salz bei geeigneten Farbstoffen dem Färbebad zugesetzt werden, oder es kann das gefärbte Material im Färbebad oder in besonderem Bad nachbehandelt werden. Beim Drucken wird das Salz der Druckmasse zugefügt oder allein aufgedruckt und durch Dämpfen oder Behandlung mit Alkalien Chrom auf der Ware fixiert. Auch durch Nachbehandeln bedruckter Waren mit dem Chromsalz wird häufig ein gutes Resultat erzielt. — Die Menge des Chromsalzes, welche für eine Farbe notwendig ist, richtet sich nach der Art des Farbstoffes und der Menge, welche fixiert werden soll. — Für Wolle genügen im allgemeinen 2 Proz. vom Gewicht der Wolle, um recht dunkle Färbungen mit Alizarinfarben zu erhalten, besonders wenn das Beizbad allmählich erwärmt wird. Beizt man bei gewöhnlicher Temperatur ohne Erwärmung des Bades, so genügt schon eine Lösung von 1 g im Liter zur Herstellung dunkler Färbungen. — Auf Seide werden beim Beizen mit 10 g im Liter in der Kälte und Ausfärben mit Alizarinfarben nahezu so dunkle Färbungen erhalten, wie beim Beizen mit einer Lösung von Chlorchrom von 20° Bé. Beizt man die Seide unter langsamer Erwärmung des Beizbades, so genügen schon 5 g des Chromsalzes im Liter zur Erzielung dunkler Färbungen. — Baumwolle wird zweckmäßig unter Erwärmung der Salzlösung gebeizt. Durch 5 g im Liter läßt sich so viel Chromoxyd auf die Faser fällen, daß recht dunkle Färbungen erhalten werden. Aber auch bei gewöhnlicher Temperatur kann die Baumwolle unter Anwendung stärkerer Lösungen genügend gebeizt werden. — Die kalt benutzten Beizbäder können für folgende Partien verwendet werden.

Verfahren zum Beizen von Wolle und anderen tierischen Fasern mit chromsauren und milchsauren Salzen von A. Elhardt Söhne (D. R. P. Nr. 191 507) ist dadurch gekennzeichnet, daß als

milchsaures Salz saurer milchsaurer Kalk verwendet wird. — Beizt man 100 k Wolle mit 2 k Kaliumbichromat und 3 k Calciumbilaktat in der beim Arbeiten mit Weinstein üblichen Weise, so wird das Bichromat fast quantitativ reduziert und Chromoxyd auf der Wolle fixiert.

Verfahren zum Färben von Gespinsten u. s. w. aus Acetylcellulose mit Teerfarbstoffen der Akt.-Ges. für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 193135) besteht darin, daß man das Färben mit einer mit Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Eisessig u. dgl. versetzten wässerigen Farbstofflösung vornimmt bez. in einer mit Wasser versetzten Lösung der Farbstoffe in den eben genannten Medien. Die aus Acetylcellulose hergestellte künstliche Seide ist von einer ganzen Reihe von Verwendungsgebieten ausgeschlossen, da sie sich nicht färben läßt. In der Tat färbt sich Seide aus Acetylcellulose, wenn man sie z. B. kalt oder warm in eine wässerige Lösung von Teerfarbstoffen, wie z. B. Methylenblau, Rhodamin, Fuchsin, Naphtholgelb S, Erika, Chrysoidin u. s. w. bringt, entweder gar nicht oder ganz außerordentlich schwach an. Versucht man Seide aus Acetylcellulose mit Alkohollösungen von Anilinfarbstoffen zu färben, so erhält man im großen und ganzen auch ein ungünstiges Resultat, indem auch hier sehr schwache Färbungen entstehen, die nur in ganz vereinzelten Fällen etwas kräftiger sind. Es wurde nun die Beobachtung gemacht, daß man sehr leicht satte Färbungen von Acetylcelluloseseide erhalten kann, wenn man die Färbung in einer Flotte vornimmt, welche neben Wasser noch ein anderes Medium, wie z. B. Äthylalkohol, Methylalkohol, Aceton, Eisessig u. dgl., enthält. Man hätte vermuten sollen, daß auch bei solchen Farbstoffen, welche sich aus alkoholischer Lösung auf Acetylcelluloseseide wenigstens etwas färben lassen, dagegen aus wässeriger Lösung nicht, nun beim Färben mit einer durch Wasser verdünnten alkoholischen Lösung erst recht schwache Färbungen erhalten werden müßten. Während aber z. B. Methylenblau die Seide aus Acetylcellulose in wässeriger Lösung gar nicht, in alkoholischer Lösung nur sehr schwach anfärbt, erzielt man mit einem Gemisch von Alkohol und Wasser eine kräftige Färbung. — Der Farbstoff wird in verdünntem Alkohol gelöst, in diese Lösungen bringt man entweder in der Kälte oder in der Wärme die zu färbende Acetylcelluloseseide; die in der Wärme hergestellten Färbungen zeigen einen etwas satteren Ton als die bei gewöhnlicher Temperatur erzielten. Die Dauer des Färbeprozesses entspricht im allgemeinen der für das Färben von natürlicher Seide, Wolle u. s. w. üblichen, wird aber bedingt durch die Intensität der Färbung, welche man zu erhalten wünscht.

Verfahren zum Fixieren des aus β-Methylanthrachinon bez. aus in der Seitenkette halogenisiertem β-Methylanthrachinon erhältlichen Kondensationsprodukts auf der Faser der Badischen Anilin- & Sodafabrik (D. R. P. Nr. 179893) besteht darin, daß man es mit alkalischen Küpungsmitteln küpt und aus der Küpe auf die Faser auffärbt oder daß man es mit oder ohne Reduktionsmittel unter Zusatz von Alkalien druckt

und hierauf dämpft bez. daß man das Kondensationsprodukt mit einem Reduktionsmittel ohne Zusatz von Alkali druckt und hierauf durch Alkali zieht. — In das 50 bis 60° warme Färbebad von 10 hl Wasser gibt man 0,5 k des Kondensationsprodukts (100 Proz.), das vorher mit der nötigen Menge Wasser (etwa 25 *l*) angeteigt ist, fügt 20 *l* Natronlauge 30° Bé. und 10 bis 15 *l* Hydrosulfitlösung (1 k Hydrosulfit fest in 5 *l* Wasser) hinzu und rührt gut um. Nach 1/2- bis 3/4stündigem Umziehen der Baumwolle in dieser Flotte bei 50 bis 60° wird gut gespült und in üblicher Weise fertig gemacht. Das Bad zieht nicht vollkommen aus; durch Zusatz von 25 bis 50 k Kochsalz oder Glaubersalz wird es besser erschöpft. — Oder 1,5 k Kondensationsprodukt (100 Proz.), 10 hl Wasser, 20 *l* Natronlauge 30° Bé. und 20 *l* Hydrosulfitlösung (wie oben); man arbeitet wie vorhin. — Druckvorschrift mit Natronlaugebehandlung:

200	g	Kondensationsprodukt (10proz. Paste),
120	„	Eisenvitriol,
20	„	Zinnsalz,
200	„	Weinsäure,
460	„	Verdickung
1000	g.	

Der Zusatz von Weinsäure ist nicht absolut notwendig, jedoch läßt sich das Eisen beim Säuern leichter entfernen. Nach dem Druck wird getrocknet und hierauf während etwa 15 Sekunden durch ein Bad Natronlauge 19° Bé. bei 70° gezogen, gespült und abgesäuert in Schwefelsäure von 30° Bé. während einer Stunde. Gut waschen, seifen und chloren. Verfahren mit Dämpfprozeß:

200	g	Kondensationsprodukt (10proz. Paste),
80	„	Zinnoxydul (50 Proz.), angeteigt mit
50	„	Glycerin,
670	„	Verdickung T
1000	g.	

Verdickung T wird hergestellt aus 320 g Dextrinverdickung 1200:800, 340 g Gummiverdickung 1:1, 1 *l* Natronlauge 45° Bé. Nach dem Druck wird getrocknet bei 40 bis 45°, hierauf während 5 Minuten im Mather-Platt gedämpft, gewaschen, gechlort und geseift.

Verfahren zur Darstellung licht- und walkechter blauer bez. blauschwarzer Färbungen auf Wolle der Badischen Anilin- & Sodafabrik (D. R. P. Nr. 185 277) besteht darin, daß man den Disazofarbstoff aus o-o-Diaminophenolsulfosäure und 2 Mol. β-Naphthol zusammen mit chrombeständigen Farbstoffen vom Typus der Alkali- und Säureviolette (Sulfosäuren alkylierter und benzylierter oder arylierter Rosaniline oder Pararosaniline) auffärbt und in üblicher Weise nachchromiert. — Es wurde die Beobachtung gemacht, daß Mischungen aus dem Farbstoff o-o-Diaminophenolsulfosäure und 2 Mol. β-Naphthol (Palatinchromschwarz F) (vgl. Pat. 147 880) und derartigen Säure- bez. Alkaliviolette, deren Nuance durch Nachchromieren nicht beeinflußt wird, je nach den Mischungsverhältnissen blaue bis blau-

schwarze Töne zu liefern vermögen, welche, abgesehen davon, daß sie den hohen Anforderungen, die man an chromierte Färbungen in Bezug auf Walk-, Wasch- und Säureechtheit heute zu stellen gewohnt ist, in jeder Beziehung genügen, eine den strengsten Anforderungen vollkommen entsprechende Lichtechtheit aufweisen, und zwar selbst dann, wenn die Beimengung von Säure- und Alkaliviolett (über den Begriff Nuancierfarbstoff weit hinausgehend) bis zu 50 Proz. und mehr des benutzten Farbstoffgemisches ausmacht. — Man bestellt das Bad mit etwa 30 hl Wasser, entkalkt dieses mit 1/2 bis 2 k oxalsaurem Ammoniak, setzt die Farbstoffe (2,5 k Palatinchromschwarz F und 1,5 k Alkaliviolett 4 BN) gelöst nebst 20 k Glaubersalz krist. zu, geht mit 100 k der zuvor genetzten Wolle ein, kocht 1/4 bis 1/2 Stunde, setzt, nachdem der größte Teil des Farbstoffs aufgezogen ist, 3 bis 5 k Essigsäure auf ein- bis zweimal in Zwischenräumen von etwa 1/4 Stunde zu und kocht nach dem letzten Zusatz noch etwa 1/2 Stunde. Ist sodann das Bad genügend hell ausgezogen, so gibt man etwa 1 1/2 k chromsaures Kali gelöst hinzu, kocht noch 1/2 bis 3/4 Stunde, verkühlt und spült. — An Stelle des im vorstehenden Beispiel verwendeten Alkaliviolett 4 BN können auch Alkaliviolett 6 B, Säureviolett 4 BL, 7 B, Säureviolett 4 B extra, Formylviolett S 4 B Casella Verwendung finden.

Verfahren zur Darstellung licht- und walkechter blauer bez. blauschwarzer Färbungen auf Wolle der Badischen Anilin- & Sodafabrik (D. R. P. Nr. 189 211) besteht darin, daß man den o-Oxyazofarbstoff der Pat. 156 440, 157 325 u. 160 536 (J. 1904, 186; 1905, 163) aus Alphanaphthylamindisulfosäure 1.2.4 und Betanaphthol zusammen mit chrombeständigen Farbstoffen vom Typus der Alkali- und Säureviolette (Sulfosäuren alkylierter und benzylierter oder arylierter Rosaniline oder Pararosaniline) auffärbt und in üblicher Weise nachchromiert. Man bestellt das Bad mit etwa 30 hl Wasser, setzt 3,4 k des nach dem Verfahren des Pat. 156 440 dargestellten Farbstoffes aus Alphanaphthylamindisulfosäure 1.2.4 und Betanaphthol sowie 0,6 k Alkaliviolett 4 BN, gelöst, nebst 20 k Glaubersalz, kristallisiert, zu, geht mit 100 k der zuvor genetzten Wolle ein, kocht 1/4 bis 1/2 Stunde, setzt 3 bis 5 k Essigsäure auf ein- bis zweimal in Zwischenräumen von etwa 1/4 Stunde zu, kocht nach dem letzten Zusatze noch 1/4 Stunde und erschöpft das Bad mit Weinsteinpräparat. Sodann gibt man etwa 1 1/2 k chromsaures Kali, gelöst, hinzu, kocht noch 1/2 bis 3/4 Stunde, verkühlt und spült. — An Stelle des Alkaliviolett 4 BN können auch Alkaliviolett 6 B, Säureviolett 4 BL, 7 B, Säureviolett 4 B extra Elberfeld, Formylviolett S 4 B Casella Verwendung finden.

Verfahren zum Färben pflanzlicher Fasern, Gespinste, Gewebe u. dgl. mit Küpenfarbstoffen der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 183 553) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Waren auf geeigneten maschinellen Vorrichtungen mit solchen Klotzflüssigkeiten heiß imprägniert werden,

welche neben den Leukoverbindungen der Farbstoffe Glukose und eine solche Menge starker Alkalilauge enthalten, daß die Lauge in wässeriger Lösung mercerisierend wirken würde. — Die Aufgabe, Küpenfarbstoffe, insbesondere Indigo, statt im umständlichen Wege des Färbens auf der Küpe durch Aufbringen konzentrierter Lösungen im Klotzwege mit Hilfe der bekannten Foulardmaschinen auf der Faser zu fixieren, ist bisher nicht in einer befriedigenden Weise gelöst worden. Es wurde nun gefunden, daß sich Küpenfarbstoffe im Klotzwege auf der pflanzlichen Faser fixieren lassen, wenn eine stark alkalische Lösung der Leukokörper der Küpenfarbstoffe bei Gegenwart von Traubenzucker (Glukose), vorteilhaft in der Hitze, aufgebracht wird. Hierbei wirkt die starke Alkalilauge aufschließend auf die Faser und ermöglicht ein sofortiges Anfärben der Waren bei dem kurzen Durchzuge in den Foulards, Paddingmaschinen, Garnpassiermaschinen oder Kettenfärbemaschinen, die bei der Ausführung des Verfahrens zur Anwendung gebracht werden. Die Menge und Stärke der Alkalilauge ist so zu bemessen, daß sie bei Anwendung einer wässerigen Lösung noch mercerisierend wirken würde. Der Traubenzucker bewirkt, daß in der stark alkalischen Klotzflüssigkeit keine Blumenbildung auftritt, die bekanntlich bislang den Hauptbinderungsgrund für die praktische Ausführung aller Klotzverfahren von Indigo bildete, wobei noch die Anwendung von Kochhitze oder der Kochhitze nahekommender Temperatur eine wesentliche Unterstützung für die Vermeidung der Blumenbildung bildet; ferner verhindert der Traubenzucker in den bei dem Verfahren zur Anwendung kommenden Mengen von 250 und mehr Gramm im Liter trotz des starken Laugengehaltes der Klotzflüssigkeit die Mercerisation und damit das Einschrumpfen der Gewebe. Außerdem wird der Traubenzucker noch in den meisten Fällen als Reduktionsmittel benutzt, um die angewendeten Küpenfarbstoffe in ihre Leukokörper überzuführen. Dies gilt besonders für den Indigo und dessen Derivate, sowie für die Schwefelfarbstoffe, während bei Indanthren, Flavanthren, Melanthren u. s. w. die reduzierende Kraft des Traubenzuckers bei stärkeren Färbungen unzureichend erscheint und es vorteilhafter ist, diese Farbstoffe vorher mit Hydrosulfit in ihre Leukoform überzuführen, bevor sie zur Zusammensetzung der Klotzbrühen verwendet werden. — In Bezug auf die Konzentration des Klotzbades ist zu bemerken, daß die Farbstoffe in jenen Mengen zur Anwendung gebracht werden, die auf die Faser gebracht werden sollen, d. h. wenn eine 4proz. Indigofärbung hergestellt werden soll, so muß jedes Liter Klotzflüssigkeit 30 bis 40 g 100proz. Indigo enthalten, soll eine 1proz. Färbung hergestellt werden, so muß jedes Liter 7 bis 10 g 100proz. Indigo enthalten, denn die Faser passiert die Klotzflüssigkeit in so kurzer Zeit, daß kein Anfärben und Ausziehen des Farbstoffes wie bei der Küpe, sondern nur ein einmaliges Beladen mit der Lösung von gegebener Konzentration erfolgt, deren Menge von dem Grade des Ausquetschens abhängig ist. — Entgegengesetzt zum Färben auf der Küpe ist bei dem neuen Verfahren beim Färben von Indigo ein Luftlauf über-

flüssig, ja schädlich. Der Traubenzuckergehalt scheint im Verein mit der angewendeten starken Lauge die Luftoxydation der geklotzten Waren völlig zu verhindern. Auch bei stundenlangem Verhängen bildet sich kein Indigblau auf der Faser. Es ist daher erforderlich, die Ware bald nach dem Klotzen durch Wasser zu ziehen, denn dann erst tritt Oxydation des auf der Faser befindlichen Indigweiß zu Indigblau ein. Allerdings muß aber ein kurzer Luftlauf vor dem Eintritt in das Wasser deshalb gegeben werden, um die Ware abzukühlen. — Es wird z. B. ein Klotzbad von 100 *l* bereitet, indem man 20 k Indigo MLB-Teig 20proz., 30 k Glukose, 50 *l* Natronlauge 40° Bé. und 20 *l* Wasser unter gutem Rühren vorsichtig bis zur Kochhitze erwärmt, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Man bringt 25 *l* dieser Lösung in das mit einer Heizschlange versehene Chassis eines gewöhnlichen Zweiwalzenfoulards und läßt dann die zu färbende Ware breit durchlaufen, wobei man Sorge trägt, daß durch entsprechend geregelten Zulauf der Klotzflüssigkeit das Niveau erhalten bleibt. Die Ware tritt nach Verlassen der Quetschwalzen in einen mit einer Anzahl von Leitrollen versehenen Trog, der pro Liter Flotte mit 15 cc Schwefelsäure und 15 cc Eisenchlorid 50° Bé. bestellt wurde. Nach Passieren eines Quetschwalzenpaares und einem kurzen Luftlauf (der nun die Oxydation befördert) wird die Ware auf einer Breitwaschmaschine gründlich gespült und hierauf getrocknet. — Oder man bereitet das Klotzbad mit 6 k Thiogenschwarz MM konz., 30 k Glukose, 35 *l* Wasser und 50 *l* Natronlauge von 40° Bé. und verfährt in ähnlicher Weise wie bei Indigo. — Oder man bereitet mit 20 k Indanthren S, 25 *l* Hydrosulfit und 5 *l* Natronlauge 40° Bé. eine konzentrierte Küpe, vereinigt diese mit der heiß bereiteten Lösung von 30 k Glukose in 45 *l* Natronlauge und verwendet die erhaltene Klotzflüssigkeit in ähnlicher Weise, wie bei Indigo angegeben wurde.

Verfahren zur Herstellung von haltbaren, insbesondere für die Gärungsküpe geeigneten konzentrierten Indigweißpräparaten der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 192872). Bekanntlich wird ein sehr großer Teil des Indigos in der Gärungsküpe verarbeitet; dies trifft in verstärktem Maße insbesondere für den Orient zu. Ist es schon für die chemischen Küpen erforderlich, daß der Indigo eine höchst feine Verteilung und eine höchst leichte Anteigbarkeit haben muß, so ist dies für den in der Gärungsküpe zu verwendenden Indigo ein noch viel größeres Erfordernis. Dies wird dadurch gekennzeichnet, daß gerade auf diesem Gebiete der Indigoverwendung der künstliche Indigo den natürlichen Indigo noch nicht hat verdrängen können; der Naturindigo löst sich in der Gärungsküpe leicht und flott auf und gibt vorzügliche Küpen, während die Überführung des synthetischen Indigos in lösliche Küpe schwieriger und langsamer vor sich geht. Die Ursache dieser Erscheinung ist in der physikalischen Beschaffenheit der betreffenden Produkte zu suchen, welche ihrerseits wieder durch die verschiedenen Wege ihres Entstehens ihre Erklärung findet. Der Natur-

indigo wird an seiner Erzeugungsstelle aus dem Glukosid des Indigweiß aus großer Verdünnung in Form eines unendlich feinen amorphen Pulvers ausgeschieden. Seine Teilchen sind so zart und unfühlbar, daß sie der reduzierenden Wirkung der Agenzien in der Küpe nur einen sehr geringen Widerstand entgegensetzen; deshalb löst sich der Naturindigo so leicht in der Gärungsküpe auf. Im Gegensatz dazu entsteht der synthetische Indigo in verhältnismäßig sehr konzentrierten Lösungen aus dem Indoxyl durch Oxydation und Kondensation, und bei dieser Kondensation entsteht unter den gegebenen Verhältnissen der Indigo in kristallinischer Form; der synthetische Indigo setzt deshalb infolge seiner physikalischen Struktur den gelinden Reduzierungsmitteln, wie sie in der Gärungsküpe vorliegen, großen Widerstand entgegen, so daß sich das künstliche Produkt in den verschiedenen Arten der Gärungsküpen nur außerordentlich schwierig und meistens nicht nur langsam, sondern auch unvollständig reduziert und auflöst. Es ist demnach vom industriellen Standpunkte aus ein grundsätzlicher Unterschied zwischen Naturindigo und Kunstindigo zu machen. — Von dem Augenblicke an, in dem die Produzenten des künstlichen Indigo diesen schwerwiegenden Unterschied des Kunstindigos von dem Naturindigo erkannt hatten, begannen auch die Anstrengungen, den synthetischen Indigo in eine solche Form zu bringen, daß die Verarbeitung in den Gärungsküpen ebenso leicht und glatt erfolgt. Man versuchte z. B. durch Mahlen in Desintegratoren das Indigopulver in unendlicher Feinheit herzustellen, ohne jedoch auf diesem Wege zu der Feinheit der Verteilung, den der Naturindigo aufweist, zu gelangen. Auch die Teige, die der Konsument durch Naßmahlen des synthetischen Indigopulvers erzielte, kamen nicht annähernd in ihrer Reduzierbarkeit an den Naturindigo heran. Man versuchte ferner den Indigo durch das bekannte Umlösen in Schwefelsäure in leichter angreifbare Form überzuführen; auch diese Maßregel führte noch nicht zu einem das Naturprodukt erreichenden Präparat. Es wurden dann Versuche gemacht, analog der Herstellung von Alizarin in Stücken und analog den Indigostücken, wie sie die Indigofaktoreien im Naturindigo liefern, Indigostücke durch Zusammenpressen von steifen Indigoteigen mit Stärke, Dextrin und dgl. und nachfolgendes Trocknen herzustellen. Auch diese Indigostücke konnten in den Gärungsküpen den Naturindigo nicht ersetzen. Es wurde dann auch versucht, aus Indigoteig durch Vermischen mit Gärungsmitteln und Alkalien ein brauchbares Präparat herzustellen. Jedoch auch dies Verfahren löst die Aufgabe nicht. — Alle diese verschiedenen Versuche haben es nicht zu Wege gebracht, dem Weltmarkt den synthetischen Indigo in einer solchen Form darzubieten, daß damit für die Gärungsküpen ein dem Naturindigo ebenbürtiges Produkt zugeführt werden konnte. Bisher ist das Präparat, das die Teerfarbenindustrie gegen den Naturindigo auf den Markt gebracht hat, der 20proz. Teig geblieben, den die Indigoproduzenten direkt in der Fabrikation herstellen und liefern. Er hat für die chemischen Küpen den Naturindigo überall verdrängt, aber für die

Gärungsküpe besonders im Orient ist es zweifellos noch nicht das richtige Präparat; denn, abgesehen von der verhältnismäßig noch schweren Reduzierbarkeit, ist die Teigform bei den eigentümlichen Transportverhältnissen des Orients und dem jeweils sehr geringen Einzelverbrauch des orientalischen Konsumenten eine sehr ungeeignete. Auch läßt sich der wässerige Teig sehr schlecht ökonomisch in kleine haltbare Packungen bringen und infolgedessen auch sehr schlecht auf den orientalischen Märkten anbringen; außerdem trocknen die angebrochenen Packungen bei dem langsamen Verbrauch ein und der Indigo ist dann wieder sehr schwer verküpbar. — Es ist nun gelungen, ein hochkonzentriertes Indigopräparat zu erzeugen, welches für die Gärungsküpe sogar noch besser geeignet ist als der natürliche Indigo, indem man Indigweiß mit Melasse, Sirup und ähnlichen Körpern imprägniert. Die Streitfrage: Künstlicher Indigo gegen natürlichen Indigo wäre naturgemäß in färbetechnischer Hinsicht mit einem Schlage aus der Welt geschafft, wenn es gelänge, an Stelle der 20proz. Indigweißküpe, welche den Indigo in reduzierter, also allen Einflüssen gegenüber denkbar reaktionsfähigen und jedenfalls noch reaktionsfähigeren Form enthält, als der feinst verteilte Naturindigo es je sein kann, ein Küpenpräparat mit folgenden Eigenschaften zu setzen: 1. Diese Küpe oder Indigweißkomposition müßte der Transportfrage wegen einerseits hochkonzentriert und doch andererseits noch spielend leicht anteigbar sein; 2. sie müßte gegen die oxydierende Wirkung der Luft beständig sein, so daß auch nicht luftdicht schließendes, also geringes Packungsmaterial (Fässerpackung u. s. w.) verwendbar ist; 3. sie müßte ferner auch nach Anbruch der Packung, an der Luft stehen gelassen, dem oxydierenden und eintrocknenden Einfluß der warmen Luft des Orients gegenüber unempfindlich, also jederzeit wieder leicht anteigbar sein und den Indigo dauernd als reaktionsfähiges Indigweiß enthalten. — Es ist klar, daß es aussichtslos erscheinen mußte, ein Präparat aufzufinden, welches diesen Bedingungen genügen würde, und wie es nach vielen Bemühungen trotzdem nunmehr gelungen ist; allein schon die beiden Eigenschaften: Reaktionsfähigkeit einerseits, sehr große Unempfindlichkeit andererseits, mußten an sich bereits als in einem Körper unvereinbar erscheinen. In der Tat waren auch sämtliche dahingehenden Versuche seither gescheitert; so wurde versucht, Indigweiß selbst in haltbare Form zu bringen, wobei sich herausstellte, daß selbst gepreßte Stücke, die übrigens schon ihrer dichten Form und schweren Anteigbarkeit wegen gänzlich ungeeignet gewesen wären, sehr rasch an der Luft in Indigo übergingen. Es wurde ferner versucht, den Indigweißpreßkuchen luftdicht einzuschließen; hierbei zeigte sich, daß nur in sorgfältigst verlöteten Büchsen eine einigermaßen befriedigende Haltbarkeit zu erzielen war, daß damit die Frage der Verwendung von Indigweiß statt Naturindigo der Lösung nicht einen Schritt näher gebracht war: einerseits schließt eine derartige teure Verpackung die Verwendung einfach aus, andererseits gehen die angebrochenen Packungen sehr schnell in Indigo über, außerdem tritt beim

Lagern bald eine Scheidung in dichtes kristallinisches Indigweiß und Wasser ein, die Gleichmäßigkeit und leichte Verteilbarkeit des Produktes ist damit vollkommen aufgehoben. — Die Schwierigkeiten kennzeichnen sich schon durch die Tatsache, daß zwar seit langer Zeit dünne Küpenpräparate im Handel sind (und zwar sogar lange vor Bestehen des künstlichen Indigos), daß aber niemals ein konzentriertes Indigweißpräparat im Handel war; geschweige denn, daß es jemals gelungen wäre, ein konzentriertes Indigweißpräparat von oben gekennzeichneten Eigenschaften zu erhalten; und doch mußte die Herstellung eines konzentrierten Indigweißproduktes an Stelle des Indigos (sei es des künstlichen, sei es des natürlichen) also die Verlegung des Reduktionsprozesses aus den naturgemäß unökonomisch arbeitenden Färbereien in die rationell arbeitende Fabrikation stets als sehr wünschenswert erscheinen. — Gelegentlich einer mit Indigweiß statt mit Indigo gespeisten Gärungsküpe, welche unter Zusatz von Melasse als organischem Nährmittel geführt wurde, war mit Wasser verrührter Indigweißpreßkuchen mit Melasse vermischt und diese Mischung der Gärungsküpe zugesetzt worden. Hierbei zeigte sich, daß, während sonst die durch Eintrocknen wasserärmer gewordenen Stellen des wässerigen Indigweißes durch Oxydation an der Luft blau geworden waren, dies bei der obigen Mischung nicht der Fall war. Die Melasse mußte also einen eigenartigen, sozusagen konservierenden Einfluß auf das Indigweiß ausüben, wie weitere Versuche noch deutlicher zeigten. Ein auf dieser Beobachtung sich aufbauender Versuch, durch Mischung von Melasse und Indigweiß zu einem handelsfähigen Produkt zu gelangen, war aber nach anderer Richtung wenig aussichtsvoll; denn es ist bekannt, daß Mischungen von Indigo mit organischen Körpern, wie Stärke, Dextrin u. s. w., sehr rasch zu faulen und zu schimmeln beginnen. Der Zusatz eines antiseptischen Mittels verbot sich schon deshalb, weil solche Mittel dann auch in der Gärungsküpe entwickelungshemmend wirken; der Zusatz von Alkalihydrat oder Kalk konnte hier nur einen vorübergehenden Erfolg haben, da beim Stehen des Indigweißproduktes an der Luft das Alkali verschwindet und die Fäulnis und Gärung dann doch vor sich geht. — Es wurde nun die Beobachtung gemacht, daß, wenn Indigweiß mit genügend konzentrierter Melasse imprägniert wird, nicht nur gegen die oxydative Wirkung der Luft beständige, sondern auch gegen Fäulnis und Gärung haltbare Produkte erhalten werden. Der Grund wurde darin gefunden, daß einerseits technisches Indigweiß, Bromindigweiß, Tolylindigweiß u. s. w. abweichend von Indigo schwach antiseptische Eigenschaften aufweisen, andererseits die Melasse bei höherer Konzentration infolge des Zucker- und vor allem hohen Gehaltes an Salzen eine konservierende Wirkung ausüben. — Es gelingt auf diese Weise leicht 30 Proz., 40 Proz., 50 Proz. und mehr Indigweiß enthaltende Pasten zu erhalten, welche einfach in Fässern verpackt werden können und auch nach Anbruch nur lose verschlossen intakt bleiben. Diese so konzentrierten, in sich dichten Produkte sind außerordentlich leicht anteigbar und trocknen nicht ein,

was beides wiederum mit dem hohen Gehalt an wasseranziehenden Salzen und an wasseranziehenden, zerfließlichen organischen Substanzen zusammenhängt. Man kann den Wassergehalt der Produkte sogar so weit herabmindern, daß nicht mehr Pasten, sondern feste Körper (Stückchen, Pulver u. s. w.) erhalten werden, und doch sind diese Produkte noch gut anteigbar unter Beibehaltung der sonstigen günstigen Eigenschaften. — Die Ausführung des Verfahrens zur Herstellung von haltbaren Indigweißpräparaten kann in verschiedener Weise geschehen, auch je nach der gewünschten Beschaffenheit des Produktes abgeändert werden; so kann man z. B. Indigweißpreßkuchen direkt mit Melasse oder Sirup vermischen und im Vakuum oder mittels eines sonstigen geeigneten Apparates einen Teil des im Preßkuchen befindlichen Wassers abdestillieren, bis man das Präparat von der gewünschten Beschaffenheit: pastenförmig, halbfest oder ganz fest, erhält, oder aber man preßt das feuchte Indigweiß hydraulisch und rührt dann in der Knetmaschine mit so viel Melasse an, daß eine handliche Paste entsteht, oder man wäscht Indigweißpreßkuchen mit Melasse aus und verrührt das melassehaltige Indigweiß in sich oder mit mehr Melasse. Die Verhältnisse zwischen Melasse und Indigweiß können je nach der gewünschten Beschaffenheit des Produktes schwanken; dabei ist es aber im allgemeinen nicht ratsam, den Wassergehalt der Melasse, welche sich in dem Produkt befindet, allzusehr heraufgehen zu lassen, da bei zu starker Verdünnung mit Wasser das Präparat gegen Fäulnis und Schimmelbildung nicht mehr so gesichert ist. — Es werden z. B. 1000 Teile mittels Zink und Bisulfit oder mittels Hydrosulfit, oder elektrolytisch hergestelltes und bei etwa 200 Atm. hydraulisch gepreßtes Indigweiß (etwa 75 Proz. Trockengehalt) mit z. B. 700 oder z. B. 400 Teilen dickflüssiger, gegebenenfalls noch weiter entwässerter Melasse oder Sirup, Invertzucker u. s. w. in der Knetmaschine verrührt. Das teigige Produkt ist direkt verwendbar. — Oder man verfährt wie im 1. Beispiel unter Ersatz des hydraulisch gepreßten Indigweißes durch Indigweißpaste und vermengt 280 k Preßkuchen (= 80 Teile Indigweiß) mit z. B. 100 oder 80 oder 50 Teilen u. s. w. Melasse und destilliert hieraus mittels Vakuum etwa 100 bis 170 Teile Wasser ab, so daß man nach dem Eindampfen noch ein teigiges oder, bei weiterem Destillieren, schließlich ein festes Produkt erhält. — Selbstverständlich eignet sich das vorstehend für Indigweiß aus Indigo beschriebene Verfahren auch für die anderen Indigweißabkömmlinge, wie das Indigweiß z. B. aus den Tolylindigos, insbesondere o-Tolylindigo, oder z. B. aus den Halogenderivaten des Indigos und seiner Homologen. — Die vorstehend beschriebenen Produkte sind selbstverständlich auch in den chemischen Küpen verwendbar.

Verfahren, Baumwolle in halbwollenen Waren mit Schwefelfarbstoffen zu färben, der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 188 699), ist dadurch gekennzeichnet, daß man dem schwefelalkalischen Bade phosphorsaure oder kieselsaure Salze zusetzt. Man beschickt das Färbebad mit 20 Proz.

Thiogenschwarz B 2 R flüssig, fügt 10 Proz. kristallisiertes Schwefelnatrium und etwa 100 bis 150 Proz. phosphorsaures Natron vom Gewicht der Ware hinzu und färbt hierauf 1 Stunde die Halbwolle bei einer Temperatur von 50°. Hierauf quetscht oder schleudert man die Ware ab, spült gründlich und überfärbt auf frischem Bade die Wolle in beliebiger Weise. — An Stelle von Thiogenschwarz B 2 R flüssig läßt sich in gleicher Weise jeder andere Schwefelfarbstoff und an Stelle des phosphorsauren Natrons das kieselsaure Natron oder andere wasserlösliche Salze dieser Säuren verwenden.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 189 818) hat sich herausgestellt, daß der Zusatz von phosphorsauren Salzen beim Färben mit Schwefelfarbstoffen im schwefelalkalischen Bad nicht nur auf Wolle, sondern auch auf Seide eine vorzüglich konservierende Wirkung ausübt. Während die Seide im schwefelalkalischen Bad bei höherer Temperatur sonst stark angegriffen und in ihren Eigenschaften sehr nachteilig beeinflußt wird, ist es jetzt möglich, sie ohne jegliche Schädigung mit Schwefelfarben und Schwefelalkalien zu färben. Man kann demzufolge auch halbseidene Waren (Baumwolle und Seide) ganz gleichmäßig anfärben; da auf Seide mit Schwefelfarben erst bei höherer Temperatur gute Färbungen erhalten werden, wobei seither die Seide zerstört wurde. Man beschickt das Färbebad mit 30 Proz. Thiogenschwarz B 2 R flüssig, fügt 15 Proz. kristallisiertes Schwefelnatrium vom Gewicht der Ware und 100 bis 150 g phosphorsaures Natron pro Liter Färbebad hinzu und färbt die Halbseide oder Seide bei 90 bis 95°. Hierauf quetscht man ab und spült gründlich. — An Stelle von Thiogenschwarz B 2 R flüssig lassen sich in gleicher Weise andere Schwefelfarbstoffe verwenden.

Bei dem Verfahren der Entwickelung von Schwefelfarbstoffen mit Wasserstoffsuperoxyd empfehlen Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 185 688) die Anwendung eines Zusatzes von essigsaurem Ammon zu dem Entwickelungsbade. — 10 k Baumwolle, die mit dem im franz. Pat. 314 570 beschriebenen Farbstoff oder mit Immedialblau C gefärbt worden ist, wird gespült und hierauf in ein lauwarmes Bad gebracht, welches auf 180 bis 200 *l* Wasser, 1 k Wasserstoffsuperoxydlösung und 300 g essigsaures Ammon 12° Bé. enthält. Das Bad wird unter Umziehen der Baumwolle allmählich zum Kochen gebracht und etwa eine Viertelstunde bei dieser Temperatur gehalten. Hierauf wird gewaschen und geseift. Man erzielt dadurch ein volles Blau.

Das Verfahren zum Färben mit Sulfinfarbstoffen von L. Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 187 787) beruht auf der Beobachtung, daß man absolut wasch-, walk- und lichtechte Färbungen auf tierischen Fasern, insbesondere Wolle, erzielen kann, wenn man sie in neutralem oder schwachsaurem Bade mit fein suspendierten Sulfin-(Immedial-, Schwefel-, Katigen- u. s. w.) Farbstoffen behandelt. Während andere in neutralem oder saurem Bade unlösliche Farbstoffe, wie z. B. Alkaliblau, Indigo, selbst in tunlichst fein suspendiertem Zustande nicht färben, zeigen die Sulfinfarben die Eigenschaft, in ausgefällter Form sich

ganz gleichmäßig auf der Faser zu verteilen und dabei ihre volle Intensität (verglichen mit entsprechenden Baumwollfärbungen) zu entwickeln. Vorteilhaft ist dabei eine energische mechanische Behandlung, wie z. B. Walken. Aber es genügt schon ein gutes Durcharbeiten loser Wolle im Färbebade, um ein vollkommen zufriedenstellendes Resultat zu erzielen. Selbst bei schweren, nicht zu harten Stoffen läßt sich ein genügendes Durchfärben erreichen. Geeignete Suspensionen werden am besten erhalten, wenn man die Farbstoffe mit Natronlauge und Glukose löst und dann die verdünnte Lösung mit Säuren oder sauer reagierenden Salzen versetzt. Man kann auch die Lösungen in Schwefelalkalien verwenden, doch ist dies weniger empfehlenswert, da frisch bereitete Abfällungen vorzuziehen sind und der Geruch des Schwefelwasserstoffs in den Färbereien unangenehm ist und auch leicht der Wolle anhaften bleibt. — Es werden z. B. 10 k Immedialcatechu mit 10 k Glukose und 4 k Natronlauge von 40° Bé. in Lösung gebracht, die Lösung stark verdünnt und in der Kälte vorsichtig so lange verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt, bis schwachsaure Reaktion aufgetreten ist. In diese so erhaltene Suspension wird das zu färbende Material gebracht und mit geeignetem Rührwerk oder Walkapparat gut verarbeitet. Man kann die Färbung kalt vollenden, aber je nach der Natur des Materials kann auch das Färben heiß vorgenommen werden, um ein besseres Durchdringen zu erreichen. In analoger Weise verfährt man bei anderen Farbstoffen. Statt reine Wolle zu färben, kann auch gemischtes Material, insbesondere Halbwolle, gefärbt werden, wobei jedoch hauptsächlich die tierische Faser den Farbstoff aufnimmt.

Nuancieren von Paraminbraunfärbungen. Nach M. Lummerzheim (D. R. P. Nr. 192 032) kann man Paraminbraunfärbungen durch geeignete Nachbehandlungen nach Rot bez. Gelb hin tönen und damit lebhafter und ansehnlicher machen durch zweierlei Verfahren: Erstens kann man die Paraminbraunfärbungen mit einer kalten, mit der entsprechenden Menge Salzsäure und dann mit Natriumacetat versetzten Natriumnitritlösung diazotieren und die so erhaltene Diazoverbindung mit Phenolen oder Aminen, wie Resorcin, Naphthol, α-Naphthylamin u. dgl. kuppeln. Zweitens kann man die Paraminbraunfärbungen mit diazotierten Aminoverbindungen, z. B. mit diazotiertem Paranitranilin, kuppeln. Beide Verfahren eignen sich auch für Paraminbraundrucke.

Verfahren zur Erzielung chlor- und bleichechter Färbungen mittels Indanthren von F. Erban (D. R. P. Nr. 182 441) besteht darin, daß man die in bekannter Weise hergestellten reinen oder mit geeigneten Mischfarbstoffen z. B. behufs Erzeugung von Dunkelblau mit Alizarineisenviolett kombinierten Indanthrenfärbungen bei einem Dampfdruck von 4 bis 5 Atm. bez. der entsprechenden Temperatur dämpft. Bei der einem solchen Drucke entsprechenden Reaktionstemperatur scheint eine chemische Veränderung des Farbstoffs einzutreten, die durch gesättigten Dampf unterhalb 4 Atm. nicht zu stande kommt

und sich nicht nur in der erhöhten Frische der erzeugten Nuance, sondern auch darin zu erkennen gibt, daß der Farbstoff nunmehr der Einwirkung selbst verhältnismäßig starker Chlorlösungen länger standhält als die Baumwollfaser, so daß man solcherart in der Lage ist, Hellblau und Mittelblau von einer für die Zwecke der Textilindustrie entsprechenden Echtheit herzustellen. — Das Verfahren läßt sich mit dem gleichen Erfolge auch auf solche Färbungen anwenden, bei deren Herstellung Indanthren in Verbindung mit geeigneten anderen Farbstoffen in Anwendung gebracht wurde. So ermöglicht es z. B. in einfacher Weise ein bleich- bez. chlorechtes Dunkelblau aus Indanthren zu erzeugen, indem man dieses mit dem außerordentlich echten Alizarineisenlack (Lila) kombiniert und bei 4 bis 5 Atm. dämpft. Zur praktischen Durchführung des Färbeprozesses wird in diesem Falle die zu färbende Ware in bekannter Weise mit Indanthren grundiert und dann entweder nach erfolgtem Ölen und Trocknen oder unmittelbar mit einer Eisenbeize versehen, die sowohl mit Gerbstoff fixiert, als auch in Form einer alkalischen Beize angewendet werden kann. Hierauf wird mit blaustichigem Alizarin ausgefärbt, von welchem hierzu ungefähr die halbe Menge des angewendeten Indanthrens erforderlich ist. Schließlich wird die so behandelte Ware, nachdem sie nötigenfalls noch geölt und getrocknet wurde, 1 bis 2 Stunden hindurch bei 4 bis 5 Atm. gedämpft, wodurch das Indanthren vollständig chlorecht gemacht und gleichzeitig der gebildete Alizarinlack endgültig fixiert wird. Das solcherart erzeugte Dunkelblau ist vollständig durchgefärbt, reib- und mangelecht und zeichnet sich durch einen bisher unerreichten Grad von Bleich- bez. Chlorechtheit aus.

Verfahren zur Herstellung unlöslicher Azofarbstoffe auf der Faser von E. R. L. Blumer (D. R. P. Nr. 186933) ist gekennzeichnet durch die Behandlung der Faser mit der alkalischen Lösung des Kondensationsproduktes aus Phenol und Formaldehyd und darauffolgende Kuppelung mit diazotierten Aminen. — Es werden 9,3 g Anilin mit 30 cc Salzsäure und 20 cc Wasser gelöst und in der üblichen Weise nach erfolgter Abkühlung mit Eis mit 50 cc doppelt normaler Nitritlösung versetzt. Nach vollständiger Diazotierung wird mit 30 g Natriumacetat neutralisiert und mit Wasser auf ein Liter aufgefüllt. 15 g des Kondensationsproduktes werden mit 100 g Wasser versetzt und 15 g Natronlauge von 38° Bé. hinzugefügt. Nach vollständiger Lösung werden noch 30 g Türkischrotöl zugefügt und das Ganze auf ein Liter verdünnt. Mit dieser Lösung wird Baumwollgarn behandelt, getrocknet und dann in obiger Diazolösung entwickelt, bis das Garn orangegelbe Färbung angenommen hat. — Oder Garn, welches in der gleichen Weise, wie oben, mit dem Kondensationsprodukt behandelt worden ist, wird in einer diazotierten Safraninlösung entwickelt. Diese wird erhalten durch Auflösen von 10 g Safranin in 7,5 Teilen Salzsäure und 100 Teilen Wasser. Zu der abgekühlten Lösung fügt man 20 cc Nitritlösung, zuletzt 25 g Natriumacetat und verdünnt auf ein Liter. Man erhält rotblaue Färbung.

Verfahren zum Anilinschwarzfärben mittels Färbebädern, die Chlorate, Metallsalze, essigsaure Salze und Chlorammonium enthalten, sowie mit Entwickelung des Schwarz im Luftstrom, von C. E. Wild (D. R. P. Nr. 181 174), ist dadurch gekennzeichnet, daß man das mit Bädern, welche die Acetate und Chlorammonium in einem Überschuß über die übliche Menge, der bis zum Zweifachen derselben steigen kann, enthalten, behandelte und sodann mittels offenen Luftstromes vorgetrocknete Färbegut zur Entwickelung des Schwarz mit einem unter Abschluß der Außenluft zirkulierenden Luftstrome nachbehandelt. Das Verfahren ist anwendbar bei Baumwolle, Wolle (die keiner besonderen Vorbehandlung bedarf) und Seide. Man setzt zweckmäßig die sog. „braune“ Flüssigkeit zusammen aus

Wasser	150	*l*
Anilinsalz	15	k
Anilinöl	1	„
Essigsäure	3	„
Natriumchlorat	5,5	„
Salmiak	6	„

Die Flüssigkeit hat 1,062 spez. Gew. und enthält 100 Proz. Salmiak mehr als in der üblichen Zusammensetzung. Andererseits bereitet man die sogenannte „grüne“ Flüssigkeit aus

Wasser	150	*l*
Kupfersulfat	15	k
Kupferacetat	5,5	„

Die Flüssigkeit hat etwa 1,067 spez. Gew. und enthält 100 Proz. Acetat mehr als bei üblicher Zusammensetzung. — Die Ware (Garn, Gewebe u. s. w.) wird ungebleicht z. B. in einer Menge von 50 k in das durch Zusammengießen der beiden Flüssigkeiten hergestellte Bad gebracht und etwa 20 Minuten darin gelassen, worauf man auswringt und in die Hänge bringt. Hier behandelt man die Ware zunächst ohne Luftabschluß bei einer Temperatur von 39 bis 40° mit einem sich beständig erneuernden starken Luftstrome bis zur Erzielung des geeigneten Trockengrades. Darauf schließt man gegen die Außenluft ab und behandelt bei einer Temperatur von 26 bis 37° mit einem kräftig zirkulierenden Luftstrome. Gegen Beendigung bei der Entwickelung empfiehlt sich die bekannte Anwendung eines Dampfstrahles oder Dampfstromes, um die restliche Oxydation zu beschleunigen und die Gase auszutreiben. Schließlich wird die Ware noch durch ein schwaches kaltes Chromierungsbad genommen.

Verfahren zur Herstellung eines leicht löslichen Präparates zum Schwarzfärben tierischer Fasern von C. Feurstein (D. R. P. Nr. 183 626) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Dinitrosoresorcin, Glycerin und den Disazofarbstoff aus Amino-salicylsäure-azo-α-naphthylamin und α-Naphtholsulfosäure NW (Diamantschwarz) innig miteinander vermischt. — Es wird z. B. 1 k Dinitroso-

resorcin (50 Proz. Paste) unter Abkühlen auf 5° mit 500 g Glycerin (doppelt destilliert 28 Bé.) mittels eines Rührwerks vermischt. In die leichtflüssige Masse trägt man unter Rühren 1 k Diamantschwarz (Amino-salicylsäure-azo-α-naphthylamin, α-Naphtholsulfosäure NW) ein. Zum Färben mit dem so gewonnenen pastenförmigen Präparat wird die tierische Faser, z. B. Seide, zunächst $^1/_2$ Stunde in Eisenbeize 15° Bé. bei gewöhnlicher Temperatur eingelegt, gespült, geseift, gewaschen und sodann $1^1/_2$ bis 2 Stunden in dem mit 20 Proz. Präparat beschickten Färbebad unter Zusatz von 3 cc Essigsäure pro Liter Farbflotte umgezogen. Hierbei ist darauf zu achten, daß die Temperatur des Farbbades während der ersten halben Stunde unter 30° bleibt, nachher wird sie auf 80° gesteigert. Das Farbbad zieht wasserhell aus und wird zur echten Fixierung der Färbung mit 1 Proz. Kaliumbichromat vom Gewicht der Seide versetzt und die Seide unter Umziehen $^1/_2$ Stunde bei 70 bis 80° in diesem Bade nachbehandelt. Nach gutem Spülen wird mit Öl und Citronensaft, wie üblich, aviviert.

Verfahren zum Durchfärben von dichten Geweben oder von Filzen von S. Kapff (D. R. P. Nr. 189 659) ist dadurch gekennzeichnet, daß das Arbeitsgut erst mit der betreffenden Farb- oder Beizlösung getränkt, und daß dann diese Lösung vor dem in bekannter Weise stattfindenden Fixieren der Farbe durch den Stoff hindurchgesaugt wird. Man imprägniert auf einer gewöhnlichen Klotz- oder Breitfärbemaschine ein Stück Uniformtuch, Eskimo, Paletotstoff oder Filz mit einer Lösung von Chromkali unter Zufügung einer Hilfsbeize wie Ameisensäure, Laktolin, Weinstein u. s. w. und passiert dann eine Absaugemaschine. Die Konzentration der Chromkalibeize wird so gehalten, daß nach dem Absaugen z. B. $1^1/_2$ Proz. Chromkali und $1^1/_2$ Proz. Ameisensäure sich auf dem Stoff befinden. Hierauf kocht man das Stück zur Fixierung der Beize auf einer gewöhnlichen Stückfärbemaschine etwa $1^1/_2$ Stunde oder man dämpft. Zum Färben wird das Stück mit einer Lösung eines Alizarin- oder Holzfarbstoffes imprägniert, abgesaugt und dann wie oben weiter verfahren. — Zum Durchfärben von Küpenblau imprägniert man wie oben mit einer Indigoküpe, saugt sofort hinterher durch, entwickelt in einem Säurebad und saugt wieder ab. Diese Manipulation kann für dunkle Farben wiederholt werden.

Zur Herstellung mehrfarbiger Effekte auf im Stück gefärbten Geweben versehen Budde & Cp. (D. R. P. Nr. 182 043) einen Teil des ungefärbten Garnes vor dem Verweben mit einem geeigneten Metallstaub, z. B. Zinkstaub, Aluminiumpulver o. dgl., der mit Hilfe eines geeigneten Bindemittels, wie Albumin, Kollodium oder Leim, auf der Faser unlöslich fixiert wird. Hierbei können auch Formaldehyd und ähnlich wirkende Verbindungen in bekannter Weise verwendet werden. Das Gewebe wird alsdann mit einem durch Hydrosulfit reduzierbaren, indessen gegen schweflige Säure beständigen Farbstoff gefärbt und darauf durch ein angesäuertes warmes Bad von schwefliger Säure hindurchgenommen, wobei die Farbe des imprääg-

nierten Garnes durch das sich bei dieser Operation bildende Hydrosulfit in sehr energischer Weise reduziert wird. — Bunte Effekte lassen sich z. B. in der Weise erzielen, daß man das Garn vor dem Imprägnieren mit einem durch Hydrosulfit nicht reduzierbaren Farbstoff anfärbt und dann wie oben weiter verfährt. — Ein Vorzug dieses Verfahrens zeigt sich auch darin, daß das Resultat durch die notwendigen Manipulationen der Vorappretur, wie Sengen, Crabben, Dämpfen, Kochen u. s. w., in keiner Weise beeinflußt wird. — Das neue Verfahren kann ferner in mehrfacher Hinsicht modifiziert werden, ohne daß der Grundgedanke der Erfindung verlassen wird. So lassen sich beispielsweise sehr schöne Effekte in halbwollenen Geweben erzielen, indem man die Baumwollkette mit einem schwarzen, durch Hydrosulfit reduzierbaren Azofarbstoff einfärbt, darauf in der oben beschriebenen Weise das präparierte Baumwollgarn der Kette weiß ätzt und die Wolle schließlich mit beliebigen schwarzen sauren Farbstoffen, welche Baumwolleffekte weiß lassen, ausfärbt. Auf diese Weise wird eine vorzügliche Nachahmung schwarzkettiger Ware mit Zierfäden erzielt.

Verfahren zur Erzeugung von Vigoureuxeffekten auf gemischten Geweben von P. P. Pemberg, A.-G. (D. R. P. Nr. 179 837) ist dadurch gekennzeichnet, daß das aufgedruckte Muster auf den freiliegenden Gewebefäden durch Färben u. dgl. unsichtbar gemacht wird, also nur die zwischen den als Sieb wirkenden freiliegenden Fäden durchgelassenen, auf den nicht freiliegenden Fäden befindlichen Teile des Musters zur Wirkung gelangen. — Ein halbwollenes Gewebe wird in bekannter Weise mit einer für Dampfanilinschwarz geeigneten Anilinsalzmischung geklotzt, getrocknet und nun mittels einer punktierten Druckwalze mit sogenanntem Pikotmuster, mit einer Ätzdruckmasse bedruckt, welche im wesentlichen aus neutralem oder schwach alkalischem Sulfit, essigsaurem Natron und Verdickung besteht. Nach dem Drucken wird in üblicher Weise gedämpft und ausgewaschen. Zur Entwickelung des Schwarz ist nur eine Temperatur von 40 bis 50° erforderlich, so daß die Wolle hierbei nicht leidet. Vor oder nach dem Ätzdruck wird die Ware mit Wollfarbstoffen angefärbt. — Statt Anilinschwarz kann mit geringerem Erfolge auch ein mit Zinkhydrosulfit ätzbares Halbwollschwarz, z. B. Oxydiaminschwarz oder Halbwollschwarz S, verwendet werden. — Das halbwollene Gewebe kann auch vorher in geeigneter Weise vorbereitet werden, um sich in Baumwolle und Wolle gleichzeitig anilinschwarz färben zu lassen. Bei Anwendung des Verfahrens des Pat. 130 309 kann bei der Behandlung der Ware mit Säure gleichzeitig die Wolle mit Wollfarbstoffen angefärbt werden, wobei die Baumwolle weiß bleibt. Das Anfärben der Wolle kann aber auch nach dem Anilinschwarzdruck geschehen. — Oder man kann der Ätzdruckmasse Farbstoffe beimischen, welche an den bedruckten Stellen entweder nur die Wolle oder nur die Baumwolle oder beide in ähnlichen oder verschiedenen Farben anfärben, wodurch sich der Effekt verschiedentlich abändern läßt. — Das halbwollene Gewebe kann auch auf der Baum-

wollseite bedruckt und die Wolle als linke Seite genommen werden. — Gegenüber den bekannten Verfahren zur Herstellung vigoureuxähnlicher Effekte durch Aufdrucken oder Aufätzen unterbrochener Farblinien u. dgl. bietet das vorliegende den Vorteil, daß die auf die freiliegenden („flottierenden") Schußfäden fallenden Teile der Farblinien durch das kräftige Ausfärben des Schusses o. dgl. unsichtbar gemacht werden und nur die kleinen punktartigen Bruchteile der aufgedruckten oder aufgeätzten Farbenlinien, die zwischen den Schußfäden hindurch auf die Kettfäden fallen, sichtbar bleiben (oder umgekehrt). Man kann daher auch mit den billigeren grobgravierten Druckwalzen außerordentlich feine und völlig unregelmäßig verteilte Farbpunkte, also eine viel getreuere Imitation des geschätzten echten Vigoureuxeffekts erzielen.

Verfahren zum Abziehen von Farbstoffen von gefärbten Textilfasern der Badischen Anilin- & Sodafabrik (D. R. P. Nr. 184 767) besteht darin, daß man das basische Zinksalz der Formaldehydsulfoxylsäure unter Zusatz anorganischer oder organischer Säuren verwendet. Ein mit 3 Proz. basischem Zinkformaldehydsulfoxylat und 3 bis 5 Proz. Ameisensäure (bezogen auf das Gewicht der abzuziehenden Ware) bestelltes Bad wird mit den zum Abziehen in üblicher Weise vorbereiteten Wolllumpen beschickt, langsam zum Sieden erhitzt und so lange im Sieden erhalten, bis eine Probe der Flüssigkeit gegenüber Indigocarminlösung kein Reduktionsvermögen mehr aufweist. Im allgemeinen ist dies der Fall, nahdem das Bad etwa 10 Minuten gesotten hat. Man kann auch so verfahren, daß man die Säure dem siedenden Bade langsam in Portionen zusetzt. An Stelle der Ameisensäure können auch andere Säuren, z. B. Essigsäure, Schwefelsäure u. s. w. Verwendung finden. — Oder 5 Teile basisches Formaldehydzinksulfoxylat werden mit 100 Teilen Wasser angeteigt und mit Schwefelsäure versetzt, bis das Salz in Lösung gegangen ist und die Lösung schwach sauer reagiert. In diese Flotte wird das zuvor ausgekochte, von Naturfarbstoff noch angefärbte Rohmaterial, z. B. Leinen-, Hanf- oder Jutegarn, oder Stoff so lange eingelegt, bis die gewünschte Entfärbung erzielt ist. — Da das Wirkungsvermögen der Flotte dadurch nicht erschöpft wird, kann sie mehrere Male unter Nachspeisen mit einer entsprechend verringerten Menge von Zinkformaldehydsulfoxylat und Säure verwendet werden. — An Stelle von Schwefelsäure kann man auch andere organische oder anorganische Säuren benutzen. Ebenso kann man je nach der Natur des Materials während des Prozesses höhere Temperaturen, bis zum Siedepunkt, anwenden.

Verfahren zum Weiß- und Buntätzen gefärbter Böden der Badischen Anilin- & Sodafabrik (D. R. P. Nr. 184 381) besteht darin, daß man Druckfarben verwendet, welche außer Formaldehydsulfoxylat, event. in Verbindung mit Formaldehydbisulfit, Salze organischer Ammoniumverbindungen bez. freie Ammoniumbasen enthalten, wobei die Salze der Ammoniumverbindungen, sofern sie selbst Farbstoffe sind, nicht gleichzeitig auch zur Illumination dienen

sollen. — Der mit α-Naphthylaminbordeaux gefärbte Stoff wird bedruckt mit folgender Ätzfarbe:

250 Teile Rongalit C werden in
650 Teilen Gummiverdickung 1 : 1 bei etwa 50° gelöst und
10 Teile Dimethylphenylbenzylammoniumchlorid, in
90 Teilen Wasser gelöst, zugesetzt.
1000 Teile.

Nach dem Drucken und Trocknen wird 5 Minuten im Mather-Platt-Apparat gedämpft und dann gespült. — An Stelle des Dimethylphenylbenzylammoniumchlorids kann man auch die freie Ammoniumbase verwenden. — Oder der gefärbte Stoff wird, wie im 1. Beispiel beschrieben, bedruckt, unter Verwendung von 0,25 Teilen Indulinscharlach an Stelle von 10 Teilen Dimethylphenylbenzylammoniumchlorid. — Oder der gefärbte Stoff wird mit einer Lösung von 10 Teilen Dimethylphenylbenzylammoniumchlorid in 1000 Teilen Wasser geklotzt, getrocknet und mit folgender Ätzfarbe bedruckt:

250 Teile Rongalit C
750 Teile Gummiverdickung 1 : 1.
1000 Teile.

Buntätze. Der gefärbte Stoff wird mit folgender Ätzfarbe bedruckt:

30 Teile Auramin G werden in
60 Teilen Acetin J,
135 Teilen Wasser und
220 Teilen Gummiverdickung 1 : 1 durch Erwärmen gelöst, dann rührt man
85 Teile Anilin,
210 Teile Tannin in Alkohol 3 : 4,
250 Teile Rongalit C zu, erwärmt bis zur Lösung des Rongalits, kühlt ab und gibt
10 Teile Dimethylphenylbenzylammoniumchlorid zu.
1000

Nach dem Drucken und Trocknen wird 5 Minuten im Mather-Platt-Apparat gedämpft, brechweinsteiniert und gespült. — Oder der ungefärbte Baumwollstoff wird mit einer Lösung von

25 Teilen β-Naphthol,
200 Teilen Wasser,
59 Teilen Natronlauge 22° Bé.
75 Teilen Tragant 60 : 1000,
641 Teilen Wasser
1000 Teilen

geklotzt und getrocknet und durch folgendes Diazobad passiert: 14,3 Teile α-Naphthylamin werden mit 300 Teilen heißem Wasser und 11,8 Teilen Salzsäure 22° Bé. in Lösung gebracht, abgekühlt und 23,6 Teile Salzsäure 22° Bé. zugegeben, dann wird mit 200 Teilen Eis abgekühlt und unter gutem Rühren eine Lösung von 7,5 Teilen Natriumnitrit in 26 Teilen Wasser zugesetzt event. filtriert und kurz vor Ge-

brauch 30 Teile essigsaures Natron zugegeben, mit kaltem Wasser auf 950 Teile eingestellt und dann eine Lösung von 0,25 bis 0,5 Teilen Indulinscharlach in 50 Teilen Wasser zugesetzt. Der Stoff wird nach dem Durchzug des Diazobades gespült und 5 Minuten bei 40° mit 5 Teilen Seife für 1000 Teile Wasser geseift. — Der so gefärbte Stoff wird mit einer Ätzfarbe, die 250 Teile Rongalit für 1000 Teile enthält, bedruckt und 5 Minuten im Mather-Platt-Apparat gedämpft.

Verfahren zum Ätzen von gefärbten Textilfasern der Badischen Anilin- & Sodafabrik (D. R. P. Nr. 186442) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Druckpaste mit kristallwasserfreien Alkalihydrosulfiten und solchen Mengen von Ätzalkalien herstellt, daß das Hydrosulfit ganz oder in der Hauptsache ungelöst bleibt. — Zur Herstellung der alkalischen Verdickung rührt man a) 320 g gebrannte Stärke oder Britishgum mit 320 cc Wasser an, setzt langsam 1 *l* Natronlauge 45° Bé. zu, erwärmt $^1/_4$ Stunde auf 60 bis 80° und siebt sorgfältig durch ein Metallsieb ab. — Zur Herstellung der Hydrosulfitpaste b) werden 60 Teile Hydrosulfit rein B. A. S. F. in Pulver (dargestellt nach dem Verfahren des Pat. 160 529) mit 35 Teilen Glycerin und 5 Teilen Natronlauge 40° Bé. zu einer äußerst feinen Paste vermahlen. — Zur Herstellung einer Ätzfarbe werden 40 Teile von b) in 60 Teilen von a) gleichmäßig verrührt. Diese Farbe gibt z. B. auf Naphthylaminbordeaux tadellose Weißeffekte, für leichter ätzbare Böden wird sie entsprechend mit Natronlauge und alkalischer Verdickung coupiert. Man druckt auf und arbeitet in der üblichen, in den Beispielen des Pat. 133 478 beschriebenen Weise. — Zur Herstellung der alkalischen Verdickung rührt man zu einer aus 180 g Gummi arabicum trocken und 180 cc Wasser bestehenden Gummiverdickung und einer aus 215 g Dextrin und 145 cc Wasser bestehenden Dextrinverdickung langsam 1 *l* Natronlauge 45° Bé., erhitzt auf 75° und rührt kalt. — Zur Herstellung einer Ätzblaudruckfarbe werden 400 g Hydrosulfit rein B. A. S. F. in Pulver (dargestellt nach dem Verfahren des Pat. 160 529) mit 375 g vorstehender Verdickung angeteigt und zu 150 g Indanthren S gerührt, hierin löst man noch 75 g Ätznatron fest auf. Der beispielsweise mit Nitrosaminrot gefärbte Stoff wird mit dieser Druckfarbe bedruckt; man arbeitet alsdann in der üblichen Weise.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 186 443) wurde gefunden, daß man eine ähnlich gute Haltbarkeit der Ätzfarben erzielt, wenn man in diesem Verfahren bei der Bereitung der Druckfarben an Stelle der konzentrierten Alkalilaugen konzentrierte Salzlösungen verwendet. Die Konzentration der Salzlösungen bez. die Menge der zuzusetzenden Salze ist so zu bemessen, daß das kristallwasserfreie Hydrosulfit ganz oder doch wenigstens in der Hauptsache ungelöst bleibt. Für das Verfahren eignen sich solche Salze, welche in Wasser löslich sind und auf die Hydrosulfite nach Angabe des Pat. 144 632 aussalzend einwirken. Als solche Salze sind zu nennen: Kochsalz, Natriumnitrat, Kaliumnitrat, Natriumacetat, Chlorammonium u. s. w. Für das meist verwendete kristallwasserfreie Natriumhydrosulfit

erweisen sich z. B. Natronsalze am zweckmäßigsten, ohne daß andere Salze ausgeschlossen sind. Die Haltbarkeit derartiger Ätzfarben ist eine ganz überraschende; z. B. verträgt ein mit Kochsalz und Natriumhydrosulfit hergestellter Druck ein mehrstündiges Trocknen bei annähernd 100° ohne wesentliche Minderung des Ätzeffektes beim Dämpfen. — Z. B. 60 Teile Hydrosulfit rein B. A. S. F. in Pulver, dargestellt nach dem Verfahren des Pat. 160 529, werden mit 35 Teilen Glycerin und 5 Teilen Natronlauge 40° Bé. zu einer äußerst feinen Paste vermahlen. — Oder 1 Teil Britishgum wird unter Erwärmen mit 1 Teil gesättigter Kochsalzlösung verrührt. — Für leichter ätzbare Farbstoffe wird die Farbe mit der angegebenen Verdickung bez. mit gesättigter Kochsalzlösung entsprechend coupiert. — Man druckt auf und arbeitet in der üblichen, im Pat. 133 478 beschriebenen Weise.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 192 431) wurde gefunden, daß man auch zu sehr haltbaren Druckfarben gelangen kann, wenn man zu deren Herstellung kristallwasserfreie Hydrosulfite und Zuckerarten, Sirupe o. dgl. anwendet. Die Haltbarkeit dieser Ätzpasten ist trotz der Anwesenheit von Wasser eine ganz ausgezeichnete, und es ist hierbei nicht erforderlich, daß das angewandte Hydrosulfit ganz oder in der Hauptsache ungelöst ist. Ein wesentlicher Vorteil der neuen Druckpasten besteht darin, daß sie selbst bei Abwesenheit von Alkali ausgezeichnete Ätzeffekte liefern. Es ist dies technisch von großer Bedeutung, da das Arbeiten mit alkalischen Druckfarben, welche zudem auf tierischer Faser nicht anwendbar sind, gewisse Unbequemlichkeiten aufweist, und da ferner das Alkali, namentlich wenn es in konzentrierter Form zur Anwendung gelangt, einen für die Ätzwirkung nachteiligen Einfluß auf die Spaltungsprodukte mancher zu ätzenden Azofarbstoffe ausübt. Das Verfahren liefert selbst bei völliger Abwesenheit von freiem Alkali auf Naphthylaminbordeaux u. s. w. mit großer Leichtigkeit ganz hervorragende Ätzeffekte. Selbstverständlich läßt sich das Verfahren auch kombinieren mit demjenigen des Hauptpatentes sowie dessen Zusätzen. — Zur Bereitung der Ätzpaste werden 30 Teile Gummiwasser, 10 Teile Wasser oder 20 Teile Britishgum, 20 Teile Wasser, 30 Teile Natriumhydrosulfit in Pulver, 30 Teile Sirup gut zusammengerührt, der zu bedruckende Stoff damit bedruckt, hierauf getrocknet und einige Minuten gedämpft und gespült wie üblich. An Stelle von Sirup kann man auch Rohrzucker oder andere Zuckerarten verwenden.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 191 495) wurde gefunden, daß man zu haltbaren hydrosulfitartigen Druckfarben auch in der Weise, und zwar noch einfacher gelangen kann, wenn man bei deren Herstellung die Anwesenheit von Wasser ganz oder doch wenigstens nach Möglichkeit vermeidet. Man erreicht dieses in der Weise, daß man kristallwasserfreie Alkalihydrosulfite benutzt und außerdem, um die Wiederaufnahme von Kristallwasser möglichst auszuschließen, nicht die bisher üblichen Verdickungen anwendet, sondern solche, welche unter gänzlichem oder fast völligem Ausschluß von Wasser mit solchen organischen Flüssig-

keiten, z. B. Glycerin, hergestellt sind, die mit den gebräuchlichen Verdickungsmitteln, wie Stärke, gebrannte Stärke, Dextrin, druckfähige Pasten zu liefern vermögen. Ferner hat man bei der Darstellung der Ätzfarben mittels dieser Verdickungen wasserfreie Hydrosulfite anzuwenden und tunlichst unter Ausschluß von Wasser zu arbeiten. Diese Darstellung wasserfreier Verdickungen wird durch die Eigenschaft des Glycerins u. s. w. ermöglicht, ebenso wie Wasser Dextrine zu lösen und Stärkesorten zum Quellen zu bringen. In derartigen Verdickungen bleibt das Hydrosulfit ungelöst, und es erweist sich in diesem Medium gegen die Einflüsse der Luft und Temperatur als außerordentlich beständig. — Das Verfahren hat außerdem den Vorteil, daß das Glycerin bei Buntätzen direkt als Lösungsmittel für Farbstoffe und ihre Fixierungsmittel dienen kann. — Zur Herstellung der wasserfreien Ätzfarben kommt in erster Linie das billige Rohglycerin in Frage. — Das Verfahren liefert selbst auf sehr schwer ätzbaren Böden, wie Pararot, Chrysoidinbister und Naphthylaminbordeaux, ausgezeichnete Effekte. — Z. B.:

Verdickung: 300 g Weizenstärke, 900 g Dextrin, 4800 g Rohglycerin 10 Minuten zusammen verkochen. — Ätzfarbe:

440 g Glycerinverdickung nach 1.,
110 „ Natronlauge 45° Bé.,
300 „ Natriumhydrosulfit, in Pulver vorher mit
150 „ Glycerin zu feiner Paste angemahlen
1000 g.

Aufdrucken, trocknen, 4 Minuten dämpfen, seifen und spülen wie üblich u. s. w.

Darstellung eines haltbaren, für Buntätzzwecke geeigneten Hydrosulfitpräparates. Die Gesellschaft für chemische Industrie (D. R. P. Nr. 188837) hat gefunden, daß man zu einem für sämtliche Zwecke der Ätztechnik unmittelbar verwendbaren Hydrosulfitpräparate gelangen kann, indem man in rascher Reihenfolge Anhydroformaldehydanilin und Formaldehyd auf eine konzentrierte wässerige Lösung von Natriumhydrosulfit einwirken läßt, wobei das Natriumhydrosulfit unter Bildung von phenylaminomethylschwefligsaurem Natrium ($C_6H_5NHCH_2 - O - SO_2Na$) einerseits und formaldehydsulfoxylsaurem Natrium ($OH - CH_2 - O - SONa$) andererseits zerfällt, während die Bildung des bereits beschriebenen und in trockenem Zustande äußerst unbeständigen phenylaminomethylsulfoxylsauren Natriums ($C_6H_5NHCH_2 - O - SONa$) bei richtiger Arbeitsweise völlig vermieden wird. Dampft man die so erhaltene Lösung im Vakuum zur Trockne ein, so erhält man als Rückstand eine farblose, glasartige, luftbeständige Masse, die in der Hauptsache aus den genannten Reaktionsprodukten besteht und daneben nur noch geringe Mengen von formaldehydschwefligsaurem Natrium enthält. Das so dargestellte Produkt eignet sich in vorzüglicher Weise zu Ätzzwecken, indem die mit ihm hergestellten Ätzmischungen unmittelbar und ohne anderweitige Zusätze unter sonst gleichen Bedingungen erheblich bessere, reinere und vollständigere Buntätzen liefern als die mit entsprechenden Mengen

Hydrosulfit N. F., Hyraldit A, Rongalit C u. s. w. mit oder ohne Zusatz von Anilin oder Phenol dargestellten Ätzfarben. Zudem ist die Haltbarkeit sowohl des Produktes selbst als auch der mittels desselben bereiteten Ätzmischungen vorzüglich. — 24 Teile frisch dargestelltes, fein gepulvertes Anhydroformaldehydanilin werden in 200 Teilen Wasser suspendiert, hierauf auf einmal 52 Teile Natriumhydrosulfit mit einem Gehalt von 75 Proz. $Na_2S_2O_4$ hinzugefügt und die Mischung in verschlossenem Gefäß kurze Zeit gut durchgerührt, wobei ein großer Teil des Anhydroformaldehydanilins in Lösung geht. Nun setzt man rasch eine wässerige Lösung von 23 bis 30 Teilen Formaldehyd von 30 Proz. hinzu, läßt einige Zeit unter häufigem Schütteln verschlossen stehen, filtriert sodann von nicht in Lösung gegangenem Anhydroformaldehydanilin ab und dampft das Filtrat im Vakuum zur Trockne ein. Das so erhaltene Produkt liefert mit 280 bis 300 g für 1 *l* Ätzfarbe auch auf Pararot vollkommene, reine Weißätzen und mit 220 bis 250 g für 1 *l* tadellose Buntätzen auch auf schwer ätzbaren Gründen. — Oder 21 Teile Anilin werden mit 25 Teilen wässerigem Formaldehyd von 30 Proz. gemischt, gut durchgeschüttelt, bis sich unter starker Wärmeentwickelung ein dickes Öl abgeschieden hat. Dann werden 240 Teile Wasser und 55 Teile Natriumhydrosulfit von 73 Proz. hinzugefügt, einige Minuten im verschlossenen Gefäß gut durchgeschüttelt und hierauf 38 Teile einer 30proz. Formaldehydlösung zugegeben. Nach längerem Rühren wird vom unangegriffenen Anhydroformaldehydanilin abfiltriert und im Vakuum eingedampft.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 192 243) kann ein analoges Produkt erhalten werden durch Beimischen von Anhydroformaldehydanilinnatriumbisulfit zu formaldehydsulfoxylsaurem Natrium (Hydrosulfit N. F. konz. [Höchst], Rongalit C [B. A. & S. F.]) oder dem technischen Gemisch von formaldehydsulfoxylsaurem Natrium und formaldehydschwefligsaurem Natrium (Hydrosulfit N F [Höchst], Hyraldit A [Casella]) in geeigneten bestimmten Mengenverhältnissen. — Es werden z. B. 50 T. technisches formaldehydsulfoxylsaures Na (Hydrosulfit N. F. konz. [Höchst]) mit 16,6 T. Anhydroformaldehydanilinnatriumbisulfit zusammen vermahlen. Das so dargestellte Produkt liefert mit 180 bis 210 g auf 1 *l* Ätzfarbe direkt ohne weitere Zusätze tadellose Buntätzen. — Oder 100 T. des technischen Gemisches von formaldehydsulfoxylsaurem Natrium und formaldehydschwefligsaurem Natrium (Hydrosufit N. F. [Höchst]) werden mit 16 bis 20 T. Anhydroformaldehydanilinnatriumbisulfit innig zusammengemischt.

Herstellung von Ätzreserven unter Küpenfarbstoffen. Nach P. Ribbert (D. R. P. Nr. 183 668) erhält man sehr wirksame Ätzreserven, wenn man an Stelle der Alkalisalze der Hydrosulfite, d. h. der Aldehydsulfoxylate deren Metallsalze anwendet, wie z. B. das basische Zinksalz der Formaldehydsulfoxylsäure, das Zinksalz der Aminomethylsulfoxylsäure u. dgl. und diese mit geeigneten Lösungsmitteln, mit Ammoniaksalzen aufdruckt. Als Ammoniaksalze

sind Chlorammonium, Ammoniumsulfat, -oxalat, -acetat anwendbar. (Vgl. J. 1906, 444.) Es wurde ferner festgestellt, daß es möglich ist, die Metallsalze der Aldehydsulfoxylsäure mit anderen, die Küpenfarbstoffe reservierenden Körpern zu kombinieren, die bei den Alkalisalzen der Aldehydsulfoxylsäure nicht zur Anwendung kommen können, weil sie eine Zersetzung der Alkaliverbindungen hervorrufen. Es kommen in Betracht sauer reagierende Körper, wie organische Säuren, Aluminiumsulfat und saure Salze, wie Natriumbisulfat, ferner Schwefel. — Es hat sich gezeigt, daß die Metallsalze der Aldehydsulfoxylsäure, die im allgemeinen nicht so gute Ätzungen ergeben wie die Alkalisalze, ebensogut wie letztere ätzen, wenn sie in der Druckfarbe selbst hergestellt sind. Es ist bekannt, daß lösliche Bleisalze die Alkalisulfoxylate unter Bildung der Bleisalze fällen. Hingegen war bisher eine solche Reaktion bei löslichen Zinksalzen nicht bekannt. Es wurde gefunden, daß man auch das Zinksalz aus dem Alkalisulfoxylat erhält, wenn man letzteres etwa in molekularem Verhältnis mit löslichen Zinksalzen in sehr konzentrierten Lösungen und bei geeigneten Temperaturen zusammenbringt. An Stelle der Schwermetalle der Aldehydsulfoxylsäure lassen sich auch Erdalkalisalze verwenden. — Beispielsweise kann man eine Ätzreserve gemäß dem vorliegenden Verfahren herstellen, indem man die erforderliche Menge Rongalit C der B. A. S. F. in der üblichen Verdickung löst, sodann unter Erwärmen die berechnete Menge Zinkacetat oder Zinksulfat zugibt, dann auflöst und das Erwärmen unter gutem Umrühren noch einige Zeit fortsetzt, wobei dann allmählich die Fällung des Zinksulfoxylates teilweise beginnt. Dann kühlt man ab, wodurch sich die Gesamtmenge des Zinksalzes als kristallinischer Niederschlag abscheidet. Ist die Fällung vollständig, so gibt man die geeignete Menge Chlorammonium hinzu und erwärmt, bis dieses das Zinkformaldehydsulfoxylat gelöst hat. — Es hat sich herausgestellt, daß Gummi die Ausfällung des Zinksulfoxylates verhindert bez. beeinträchtigt. Diese Druckfarbe ist besonders geeignet zur Erzielung von Weiß neben Gelb, das durch Chromieren von Bleisalzreserven erhalten ist, und zwar unter Indanthrenfarbstoffen. Für Küpenfarbstoffe, die sich schwer reservieren lassen, wie z. B. verschiedene Schwefelfarbstoffe, wird man die fertiggebildeten Metallsalze der Sulfoxylsäure nehmen und sie mit organischen Säuren, wie Weinsäure, Oxalsäure, Essigsäure, Milchsäure, sauer reagierenden Salzen oder Schwefel versetzen. Als Schwefelfarbstoffe kommen naturgemäß diejenigen in Frage, die sich zur Fixierung mittels Hydrosulfit und Natronlauge im Aufdruck eignen, z. B. die in der französischen Patentschrift 357 600 beschriebenen Schwefelfarbstoffe. Auch Indigo, der bekanntlich bei weitem am schwierigsten zu reservieren ist, läßt sich auf diese Weise unter Zuhilfenahme von Schwefel vollständig reservieren. — Hierbei verwendet man zweckmäßig die in der Praxis für Indigoreserven übliche Pappdruckgravur oder man druckt mit Perrotinen. Sämtliche Druckfarben, die Zinksulfoxylat enthalten, werden zweckmäßig nach dem Aufdrucken und Dämpfen einem ganz kurzen Durchzug durch

schwache Säure bei etwa 50° unterzogen. — Es ist zu bemerken, daß Schwefel gleichzeitig mit stark sauer wirkenden Salzen der Mineralsäuren, wie Aluminiumsulfat und Natriumbisulfat nicht mit Zinksulfoxylat zusammengebracht werden kann, da in diesem Falle die Ätzwirkung beeinträchtigt wird. — Weißätzreserve neben Gelbätzreserve unter Indanthrenfarbstoffen: 150 bis 200 Teile Rongalit C werden in einer geeigneten British-Gummiverdickung gelöst. Ferner gibt man hinzu 125 bis 200 g Zinkacetat und 125 bis 50 g Zinksulfat, erhitzt auf nicht so hohe Temperatur bis alles gelöst, setzt das Erwärmen noch einige Zeit fort und kühlt sodann wieder ab. Dabei erfolgt die Ausfällung eines kristallinischen Niederschlags, der aus dem Zinksalz des Rongalits C besteht. Man rührt so lange gut um, bis die Fällung vollendet ist, gibt 100 bis 150 g Chlorammonium hinein, erhitzt wieder, bis dieses das Zinksulfoxylat wieder gelöst hat und kühlt zum Schlusse abermals ab. Die Druckfarbe wird auf 1000 eingestellt. — Schwefelätzreserve für Indigo: Auf 1000 Teile Druckfarbe löst man 150 bis 250 g Zinksulfoxylat mit 100 bis 150 g Chlorammonium in Gummilösung unter Erwärmen auf, kühlt ab, rührt 150 bis 200 g ganz fein verteilten Schwefel hinein, gibt 30 bis 100 g Essigsäure oder Milchsäure hinzu und mahlt zum Schluß gut auf der Mühle.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 186 979) werden säurebeständige Alkalisalze von Sulfoxylsäurederivaten, z. B. die amidierten bez. arylierten Alkalisulfoxylate in Verbindung mit Ammoniaksalzen mit oder ohne Hinzufügung organischer Säuren oder saurer Mineralsalze verwendet. Man erhält beispielsweise wirksame Ätzreserven, wenn man das Reaktionsprodukt von Ammoniak, Formaldehyd und Hydrosulfit lediglich zusammen mit Ammonsalzen aufdruckt, wobei als Ammoniaksalze zweckmäßig Ammoniumchlorid, -sulfat, -oxalat, -nitrit u. s. w. verwendet werden. Zur Erhöhung der reservierenden Wirkung können aber auch noch organische Säuren, wie z. B. Essigsäure, Milchsäure, Weinsäure, und sauer wirkende Salze der Mineralsäuren, wie Aluminiumsulfat, Natriumbisulfat, hinzugefügt werden. Diese Ätzreserven sind in Bezug auf reservierende Kraft ebenso wirksam wie die aus den Schwermetallsalzen der Sulfoxylsäure bestehenden Ätzreserven. In ihrer Anwendung unterscheiden sie sich lediglich dadurch von letzteren, daß sie nicht mit Schwefel zusammengebracht werden können, haben jedoch gegenüber jenen den Vorteil der größeren Billigkeit, auch sind sie leichter löslich als die Schwermetallsulfoxylate, welche aus der Druckfarbe leicht Kristalle ausscheiden. Es lassen sich natürlich durch Hinzufügen von geeigneten Farbstoffen, welche gegen Hydrosulfit beständig sind und sich durch kurzes Dämpfen auf der Faser fixieren lassen, Buntätzreserven herstellen. Außer den im Hauptpatent (J. 1906, 444) erwähnten kommen insbesondere noch solche Farbstoffe in Frage, die sich als Leukokörper in neutralem oder saurem Medium fixieren lassen, wie z. B. Phenocyanin, Modernviolett, Modernblau, Moderngelb. — Es werden z. B. 200 bis 300 g des Kondensationsproduktes von o-Toluidin mit formaldehydsulfoxylsaurem Natrium (vgl.

Ber. 1905, 1079) mit 50 bis 150 g Chlorammonium unter mäßigem Erwärmen in der üblichen Verdickung gelöst. — Oder 300 bis 400 g des Einwirkungsproduktes von Ammoniak, Hydrosulfit und Formaldehyd werden mit 50 bis 100 g Ammoniumsulfat in der üblichen Verdickung gelöst und 30 bis 100 g in Wasser aufgelöstes Aluminiumsulfat hinzugefügt. Das Ganze wird auf 1000 eingestellt.

Verbesserung im Ätzen von Azofarbböden mit den Aldehyd- oder Ketonverbindungen von Hydrosulfiten und Sulfoxylaten der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 188 700) ist dadurch gekennzeichnet, daß den Ätzfarben Aldehyde und solche Triphenylmethan- oder Pyroninfarbstoffe zugesetzt werden, die im Kern orthoständig zum bindenden Methankohlenstoff eine Sulfo- oder Carboxylgruppe enthalten. — Es wurde gefunden, daß Ätzen, die neben Aldehyd- bez. Ketonhydrosulfit und gewissen Farbstoffen der Triphenylmethan- und Pyroninreihe noch freien Formaldehyd enthalten, eine vorzügliche Ätzwirkung auf schwer ätzbare Azofarben ausüben und diese auch bei langem Stehen beibehalten. Die besondere Wirkungsweise des Formaldehyds ist schon äußerlich an den Druckfarben dadurch zu erkennen, daß sie auch bei langem Stehen ihre durch die zugesetzten Farbstoffe erhaltene Färbung beibehalten, während dieselben Druckfarben ohne Formaldehyd sich sehr bald entfärben, und zwar um so rascher, je höher die Temperatur des Aufbewahrungsraumes ist. — Aus diesem Verhalten ergibt sich die Verschiedenheit, ja Gegensätzlichkeit des neuen Verfahrens gegenüber dem durch die Verwendung von Indulinscharlach gekennzeichneten Verfahren, denn bei diesem Verfahren tritt die günstige Ätzwirkung in vollem Umfange nur bei solchen Ätzfarben ein, bei welchen, wie durch die Entfärbung erkenntlich ist, der Indulinscharlach in die Leukoform übergeführt ist, während diese Druckfarben, solange sie rot sind, ungenügende Ätzwirkung ausüben. — Statt des Formaldehyds können auch andere Aldehyde, wie z. B. Acetaldehyd, Benzaldehyd und dessen Substitutionsprodukte, mit ähnlicher Wirkung verwendet werden. — Der Zusatz geringer Mengen von Formaldehyd zu Hydrosulfit-Weiß- und -Buntätzen ist schon früher empfohlen worden, um die schädliche Einwirkung saurer Mittel, z. B. Acetin, Essigsäure, Chromacetat oder Salzsäure, auf die Formaldehydverbindung des Hydrosulfits zu beheben. — In diesen Fällen handelt es sich also darum, das Sulfoxylat bez. das Hydrosulfit vor zu weitgehender Zersetzung zu schützen und damit die Ätzkraft der Ätzfarbe zu erhalten. — Der in größeren Mengen zugesetzte Formaldehyd soll nicht die Zersetzung des Sulfoxylats aufhalten oder verhindern, denn eine solche kommt nicht in Betracht, sondern es soll der Formaldehydzusatz die Wirksamkeit des die Ätzwirkung auslösenden Farbstoffs (Patentblau V u. s. w.) konservieren. Eine mit Patentblau V versetzte Sulfoxylatätze, die frisch bereitet auch ohne Zugabe von Formaldehyd, α-Naphthylaminbordeaux, tadellos ätzt, verliert nach einigem Stehen die Fähigkeit, diese Azofarbe glatt zu ätzen, während Pararot mit gleicher Farbe noch tadellos weiß

geätzt werden kann. Damit ist der Beweis erbracht, daß das Sulfoxylat in der Ätzfarbe unverändert geblieben ist, und daß die Wirkung des Formaldehydzusatzes sich nur darauf beschränkt, die die Ätzwirkung des Sulfoxylats auslösende Wirkung des Farbstoffzusatzes zu erhalten. — Das neue Verfahren hat gegenüber der Methode, die mit Indulinscharlach arbeitet, die Vorteile, daß die Ätzwirkung in weit kürzerer Zeit erfolgt, und daß direkt ein klares reines Weiß erzielt wird, während die ältere Arbeitsweise zunächst ein rötliches Weiß liefert, das meistens erst durch eine besondere Operation, das Chloren, gereinigt werden muß, was dieses Verfahren erheblich verteuert und die Ware leicht angreift. Gegenüber dem mit Solidogen arbeitenden Verfahren sind die Vorteile dieselben; es wird nach dem neuen Verfahren ein reineres Weiß erhalten und vor allem die Faser nicht angegriffen, ein Nachteil, der dem Verfahren mit Solidogen anhaftet. — Von den die Ätzwirkung begünstigenden, mit den Aldehyden gemeinsam zur Anwendung zu bringenden Farbstoffen sind als besonders gut geeignet Patentblau V, Setopalin, Erioglaucin extra, Xylenblau VS, Xylenrot B, Echtsäurephloxin A an erster Stelle zu nennen. Nach den Versuchen ist die Konstitution der benutzten Farbstoffe von entscheidendem Einfluß auf den richtigen Verlauf des Ätzverfahrens. Es wurde festgestellt, daß entweder eine Sulfogruppe oder eine Carboxylgruppe im Kern des Benzaldehydrestes orthoständig zum bindenden Methankohlenstoff vorhanden sein muß, andernfalls der betreffende Farbstoff für das Verfahren nicht verwendbar ist. Ein Wasserstoff- oder Chloratom an dieser Stelle vereiteln den Erfolg. So liefern Brillant-, Malachit-, Säure-, Guinea-, Brillantwalkgrün, Setoglaucin, Setocyanin unbrauchbare Ätzen. Aber auch die Art der Besetzung der Aminogruppen in den Farbstoffen beeinflußt die Reaktion in bemerkenswerter Weise. Sind alle Wasserstoffatome der Aminogruppen durch Äthyl oder Methyl ersetzt, so werden die besten Wirkungen erzielt; Benzyl- oder Phenylreste scheinen die Wirkung herabzudrücken. — Das Verfahren sei beispielsweise an folgender Ätzfarbe erläutert: Es werden

20 g	Patentblau V in
100 „	Glycerin und
50 „	Wasser gelöst, dann zugegeben
310 „	Weizenstärke-Tragant-Verdickung und
20 „	Formaldehyd 40 Proz.; hierauf fügt man die kalte Lösung von
250 „	Hydrosulfit NF konz. in
50 „	Wasser und
200 „	Weizenstärke-Tragant-Verdickung zu.
1 k.	

Durch Zusatz von Farbstoffen, die gegen Hydrosulfit beständig sind, kann diese Ätzfarbe in bekannter Weise auch für die Herstellung von Buntätzen verwendet werden.

Verfahren zum Drucken von Indanthren und Flavanthren auf vegetabilische Faser der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 180 069) ist gekennzeichnet durch die Anwendung der Hydrosulfitverbindungen des Pat.

165 280 bei Gegenwart starker ätzender Alkalien in den Druckfarben. Z. B.:

120 g	Formaldehydverbindung des Natriumhydrosulfits, Titerwert 48 (1 g = 48 cc Indigolösung 15/1000), werden mit
80 „	Wasser gelöst, diese kalte Lösung eingerührt in
650 „	alkalische Verdickung und hierauf zugegeben
150 „	Indanthrenteig
1000 g.	

Alkalische Verdickung. 100 g Britishgum, 900 g Natronlauge 40° Bé. Nach dem Drucken wird gut getrocknet und die bedruckte Ware hierauf 3 bis 5 Minuten durch eine 100° heiße und luftfreie Dampfatmosphäre passiert, hierauf gut gewaschen, eventuell noch geseift, gewaschen und getrocknet. — Dasselbe Verfahren aber unter Verwendung von Flavanthrenteig. — Dasselbe Verfahren aber an Stelle 120 g der Formaldehydverbindung des Natriumhydrosulfits hier 180 g Acetaldehydverbindung des Natriumhydrosulfits, Titer 32 (1 g = 32 cc Indigolösung 15/1000).

Zur Herstellung von Weiß- und Buntätzen auf Färbungen von unlöslichen auf der Faser erzeugten β-Naphtholazofarbstoffen aus den Diazo- und Tetrazoverbindungen von α-Naphthylamin, β-Naphthylamin, Benzidin, Tolidin, Diaminoazobenzol, o-Aminokresolbenzyläther, Nitrophenetidin, Chloranisidin, Diaminodiphenylamin u. s. w. mittels Aldehyd- und Ketonhydrosulfiten bez. -sulfoxylaten versetzen die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 180 727) die Färbungen vor dem Drucken mit geringen Mengen von den in der Technik unter dem Namen „Solidogen“ bekannten aromatischen Aminobenzylbasen. Anstatt die Färbungen damit zu präparieren, kann man das Solidogen auch den Ätzfarben zufügen, doch ist die erstgenannte Arbeitsweise in den meisten Fällen vorzuziehen. In ähnlicher Weise, wie das Solidogen A pat. des Handels, wirken auch die anderen in den Pat. 122 353, 123 613, 128 726, 130 034, 130 035 und 130 036 genannten aromatischen Aminobenzylbasen bez. Anhydroaminobenzylalkohole. — Als besonders wirksam und daher für die Praxis von besonderer Bedeutung haben sich jene Basen erwiesen, welche durch Einwirkung von Formaldehyd auf die Anilinbasen, besonders auf die Toluidine und Xylidine, in Gegenwart von verdünnten Mineralsäuren entstehen. — Der nach dem neuen Verfahren erzielte technische Erfolg ist für die Druckereiindustrie von größter Bedeutung. Während man bisher mit Hydrosulfit NF, wie auch mit den bekannten Kondensationsprodukten von Aminen mit Hydrosulfitformaldehyd und formaldehydsulfoxylsaurem Natron auf α-Naphthylaminbordeaux u. s. w. nach der für die anderen Azofarben üblichen Arbeitsweise nur ein helles Rot erhielt, gelingt es, jetzt mit Leichtigkeit selbst die dunkelsten Bordeauxfärbungen rein weiß zu ätzen. Von gleicher Wichtigkeit wie für die Weißätzen ist das neue

Verfahren auch für die Buntätzen, die man nun mit den gleichen (für Paranitranilinrot, Parabraun und für die direktziehenden Farbstoffe gebräuchlichen) basischen Farbstoffen und Albuminfarben in gleicher Lebhaftigkeit herstellen kann. In dieser Beziehung übertrifft das vorliegende Verfahren auch dasjenige, bei dem alkalische, eisensalzhaltige Druckfarben zur Anwendung kommen und bei dem die Herstellung von lebhaften Buntätzen mittels Tanninfarbstoffen nicht möglich ist. — Ein weiterer für die Praxis sehr wichtiger Vorzug des Verfahrens beruht in der leicht ausführbaren Dämpfung. Während z. B. die im Pat. 162875 genannten Hydrosulfite ihre Ätzwirkung nur in einem absolut luftfreien Dampf im Mather-Platt zur Geltung bringen, gelingt es hier, auch im lufthaltigen Dampfkasten in einigen Minuten eine vollkommene Ätzung zu erhalten. Das Dämpfen ist also nicht so vielen Zufälligkeiten unterworfen wie bisher und kann in jedem Druckereibetrieb leicht ausgeführt werden. Die beste Ausführungsform des neuen Verfahrens ist das Klotzen der fertigen Färbung, da es dadurch den Druckereien ermöglicht wird, mit den für Paranitranilinrot und anderen Färbungen bereits eingeführten Weiß- und Buntätzen auch die nun hinzukommenden Naphthylaminbordeaux- u. s. w. -färbungen zu ätzen. Das Präparieren kann nach Belieben auf der noch nassen oder bereits getrockneten Färbung vorgenommen werden. Auch beim Ausfällen der sehr schwerlöslichen Solidogenbase innerhalb der Faser aus Solidogen A pat. mit Soda, Natronlauge, Schlemmkreide u. s. w. erhält man gleichgute Resultate. — Beispiele: Weiß- und Buntätzen auf α-Naphthylaminbordeaux. Der mit α-Naphthylaminbordeaux in bekannter Weise gefärbte Stoff wird mit einer Lösung von 20 g der im Handel erhältlichen Solidogen A pat.-Lösung in einem Liter Wasser am Foulard geklotzt, getrocknet und bedruckt mit:

Weißätze:

250 g Formaldehydsulfoxylat (Hydrosulfit NF konz.) oder
500 g Formaldehydhydrosulfit (Hydrosulfit NF),
750 „ bez. 500 g Britishgumverdickung.
1 k.

Buntätzen:

30 g Farbstoff,
30 „ Glycerin,
10 „ Acetin,
250 cc Wasser,
240 g Weizenstärketragantverdickung lösen, zufügen:
60 „ Carbolsäure,
80 „ wässerige Tanninlösung 1:1,
150 „ Hydrosulfit NF konz.,
150 cc Wasser
1 k.

Gelbätze: 30 g Auramin O.

Grünätze: 20 g Auramin O, 10 „ Thioninblau GO.

Orangeätze: 30 g Flavophosphin R konz.

Blauätze I: Thioninblau GO.
„ II: 30 g Ätzmarineblau S extra.
Rosaätze: 40 g Rhodamin 4 G oder 6 G.

Nach dem Drucken und Trocknen 3 Minuten im Mather-Platt bei 101° oder 10 Minuten im Dampfkasten dämpfen, durch ein Antimonbad ziehen und waschen. — Ätzfarben auf Benzidinpuce oder anderen schwer ätzbaren Färbungen: Die Färbungen werden mit einer Lösung von 10 bis 40 g der oben genannten Solidogenlösung im Liter präpariert, mit den in Beispiel I beschriebenen Ätzfarben bedruckt und 3 bis 5 Minuten gedämpft.

Ätzweiß S.

250 g Hydrosulfit NF konz. in
650 „ Britishgumverdickung lösen, wenn kalt, zufügen:
100 „ Solidogen-A-Lösung
1 k.

Auf gewöhnliche, nicht präparierte Färbungen von α-Naphthylamin u. s. w. gedruckt, 3 bis 5 Minuten im Mather-Platt oder im Dampfkasten gedämpft und gewaschen.

Verfahren zur Erzeugung von Weiß- oder Buntätzeffekten auf Naphthylaminbordeaux mit Hilfe von Hydrosulfiten oder deren Ersatzprodukten, wie Hydrosulfit NF, Rongalit u. s. w., von C. Sünder (D. R. P. Nr. 186 050), ist dadurch gekennzeichnet, daß man den Ätzpasten Anthrachinon zusetzt. — Es wird z. B. eine in üblicher Weise durch Klotzen mit β-Naphthol und nachherige Behandlung mit α-Diazonaphthalin hergestellte Färbung mit folgender Ätzfarbe bedruckt: 200 g Rongalit C (Formaldehydsulfoxylat), 500 g Britishgum 1:1, 293 g Wasser, 7 g Anthrachinonpulver. Nach dem Drucken wird 5 Minuten im Mather-Platt gedämpft, gespült, geseift und getrocknet.

Verfahren zum Drucken mit Schwefelfarbstoffen der Chemischen Fabriken vorm. Weiler-ter Meer (D. R. P. Nr. 184 200) besteht darin, daß man den schwefelalkalifreien Farbstoff mit normalen kohlensauren Alkalien oder Ätzalkalien und einem geeigneten Verdickungsmittel mit oder, falls der Farbstoff selbst genügende Mengen freien Schwefels enthält, ohne weiteren Zusatz von fein verteiltem Schwefel aufdruckt und den Farbstoff durch Dämpfen entwickelt. — Z. B.:

Auronalschwarz B gereinigt	10,0 Teile
Schwefel präcipit.	2,5 „
Kaliumcarbonat	15,0 „
Tragantschleim 1:20	50,0 „
Gummilösung 1:1	10,0 „
Wasser	12,5 „
	100,0 Teile.

Auronaldruckschwarzpaste 4 B	20 Teile
Soda calc.	12 „
Gebrannte Stärke	28 „
Wasser	40 „
	100 Teile.

Auronaldruckbraunpaste	20,0 Teile
Ätznatron	11,9 „
Britishgum	23,1 „
Wasser	45,0 „
	100,0 Teile.

Katigenindigo B	10,0 Teile
Schwefelblumen	2,2 „
Tragantschleim 1:20	60,8 „
Gummiwasser	2,0 „
Kaliumcarbonat	10,0 „
Wasser	15,0 „
	100,0 Teile.

Die schwefelhaltige Farbstoffpaste wird mit dem Verdickungsmittel und dem Alkali unter Zusatz von Wasser angeteigt, umgezogen und aufgedruckt. Nach dem Trocknen wird $^1/_2$ Stunde bei 0 bis $^1/_4$ Atm. Dampfdruck mit möglichst luftfreiem Dampf gedämpft, gut gewaschen und, wenn nötig, geseift. Natürlich können auch andere als die erwähnten Mengenverhältnisse angewendet werden, auch können Salze, z. B. Kupfer- oder Chromsalze, schweflige oder unterschwefligsaure Salze der Paste zugefügt werden, ohne jedoch das Wesentliche des Verfahrens zu beeinflussen, nämlich: die zur Lösung des Farbstoffes erforderliche Menge des Schwefelalkalis erst beim Dämpfen entstehen zu lassen.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 192 593) können auch Alkalisilikate verwendet werden. Auronalschwarz gereinigt 10 Teile, Schwefelblumen 2,0 Teile, Glycerin 2,0 Teile, Britishgum (1 : 1) 51 Teile, Natriumsilikat 20 Teile, Wasser 15 Teile. Auronalschwarz, Schwefel, Glycerin, Britishgum werden gut vermischt und zum Schluß das in Wasser gelöste Natriumsilikat zugefügt. Nach dem Aufdrucken wird getrocknet, $^1/_2$ Stunde bei $^1/_2$ Atm. gedämpft, gewaschen und getrocknet.

Verfahren zur Herstellung chinierter oder buntgemusterter Gewebe von Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 189 663) ist dadurch gekennzeichnet, daß mit Sulfinfarben bedruckte Grège-Seide mit Garnen aus Grège-Seide, Baumwolle, Wolle, Seide oder anderen Spinnfasern verwebt und die Grège-Seide im Stück entbastet wird. — Eine Webkette aus Grège-Seide wird mittels Rouleau- oder Handdruck mit einer Druckpaste aus 100 g Immedialschwarz N L N, konzentriert, 50 g Potasche und 850 g neutraler Verdickung bedruckt und $^1/_2$ Stunde bei $^1/_4$ Atm. Druck gedämpft. Die Fixierung der Farbe wird begünstigt, ohne die Seide zu beeinträchtigen, wenn der Druckmasse per Kilogramm etwa 50 g Traubenzucker und eventuell auch etwas Hydrosulfitpaste zugesetzt wird. — Die Widerstandsfähigkeit der Färbung gegen das Entbasten wird noch durch eine Behandlung mit Kupfervitriol und Bichromat erhöht. Man zieht zu diesem Zweck $^1/_2$ Stunde in einem kalten Bade, welches mit 2 g Kupfervitriol, 2 g Bichromat und 5 g Essigsäure per Liter bereitet ist, um und geht dann in ein frisches Bad gleicher Zusammensetzung, welches allmählich zum Kochen erhitzt wird. Hierauf wird gut gespült. Nach dem Dämpfen bez. nach der Nachbehandlung

wird die Kette mit weißer Grège-Seide verwebt und das fertige Stück in bekannter Weise abgekocht und fertiggestellt. Man erhält so sehr billige Schwarz-Weiß-Chiné-Effekte. Durch Überfärben nach dem Abkochen und durch Verweben mit bedrucktem Grège-Eintrag können die Effekte sehr mannigfach gestaltet werden.

Verfahren zur Herstellung von leicht ätzbaren Naphthylamin-Bordeaux von Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 181 721) besteht darin, daß man an Stelle des bisher benutzten Betanaphthols ein Gemenge von Betanaphthol und Betanaphtholsulfosäure, am besten 2.7-Säure, verwendet. — Man imprägniert mit einer alkalischen Lösung von 3 Teilen Betanaphthol und 1 Teil 2.7-Naphtholsulfosäure mit oder ohne Zusatz von Paraseife, trocknet, passiert durch eine Lösung von diazotiertem Alphanaphthylamin, wäscht, trocknet und bedruckt mit einer Ätzpaste, welche 400 g Hyraldit C extra, 140 g Glycerin und 560 g Verdickung auf 1 k enthält. Die mit der Ätzpaste bedruckte Ware wird in dem auf etwa 104° erhitzten kleinen Mather-Platt kurz gedämpft, gewaschen und getrocknet.

Erzeugung roter Färbungen auf der Faser. Befestigt man nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 184 956) die 3-Oxy(1)thionaphthen-2-carbonsäure von wahrscheinlich folgender Zusammensetzung:



$$C_6H_4<\substack{CO \\ S}>CH - COOH \text{ bez. } C_6H_4<\substack{C=OH \\ S-CH}\; - COOH$$

mit einem Oxydationsmittel auf der Faser und behandelt sie alsdann mit Säuren, so erhält man sehr echte rote Färbungen. Anstatt das Oxydationsmittel gleichzeitig mit der Oxythionaphthencarbonsäure auf der Faser zu befestigen, kann man auch in der Weise verfahren, daß man die nur mit der Oxythionaphthencarbonsäure beladene Faser oxydierenden Einflüssen aussetzt. Man erzielt aber die roten Färbungen auf der Faser auch in der Weise, daß man die Oxythionaphthencarbonsäure auf eine mit einem oxydierenden Mittel versehene Faser einwirken läßt. Bei dem Studium des Überganges der Oxythionaphthencarbonsäure in den Farbstoff hat sich dann noch weiter ergeben, daß die Farbstoffbildung nicht immer direkt von dem farblosen Körper zu dem roten Farbstoff führt, sondern daß es noch eine Zwischenstufe zwischen den beiden äußersten Punkten der Reaktion gibt, bei welcher man einen blaugefärbten Körper erhält, welcher durch weitere oxydierende Einflüsse in in den roten Farbstoff übergeht. — Beispiele:

1. In eine Verdickung von

40	g	Reisstärke,
40	„	Tragantschleim 60 : 1000 und
448	„	Wasser rührt man
50	„	Oxythionaphthencarbonsäure, welche in
150	„	Wasser und
150	„	Natronlauge 40° Bé. gelöst sind, ein und gibt darauf
22,5	„	Bichromat, gelöst in
99,5	„	Wasser hinzu.
1000,0 g.		

Man druckt auf das Gewebe auf, trocknet und passiert durch eine Lösung von etwa 5 Proz. Schwefelsäure bei etwa 70° und spült. — Man erhält auf diese Weise sehr schöne klare rote Färbungen. An Stelle von Bichromat können auch andere Oxydationsmittel verwendet werden. Benutzt man z. B. Eisenoxydsalze, so muß nur durch eine geeignete Behandlung aus dem Gewebe das Eisen nach der Entwickelung des Farbstoffes entfernt werden.

2. In eine Verdickung von

40 g	Reisstärke,
40 „	Tragantschleim 60 : 1000 und
570 „	Wasser rührt man
50 „	Oxythionaphthencarbonsäure, gelöst in
150 „	Wasser und
150 „	Natronlauge 40° Bé. ein.
1000 g.	

Man druckt auf das Gewebe auf, trocknet und zieht bei 70° durch eine Lösung, welche etwa 10 Proz. konzentrierte Salzsäure und 1,5 Proz. Natriumbichromat enthält. An Stelle des Natriumbichromats können auch hier andere Oxydationsmittel, wie z. B. Eisenchlorid, Natriumnitrit, Natriumsuperoxyd, Ferricyankalium angewendet werden. — 3. Die wie bei Beispiel 2 bereitete Druckfarbe druckt man auf ein Gewebe auf, welches vorher durch eine Lösung von Ferricyankalium gezogen und getrocknet worden ist. Nach dem Druck wird gespült.

4. In eine Verdickung von

40 g	Reisstärke,
40 „	Tragantschleim 60 : 1000 und
570 „	Wasser rührt man
50 „	Oxythionaphthencarbonsäure, gelöst in
150 „	Wasser und
150 „	Natronlauge 40° Bé. ein.
1000 g.	

Verfahren zur Herstellung von Pigmentdrucken und Pigmentüberzügen von L. Lilienfeld (D. R. P. Nr. 182 773) ist gekennzeichnet durch Anwendung von Gemischen von Cellulosenitraten (Nitrocellulosen) oder Celluloseacetaten (Acetylcellulosen) mit Gelatine (Leim) als Pigmentträger. Darnach werden Gelatine einerseits und Nitrocellulose bez. Celluloid oder Celluloseacetat andererseits für sich oder zusammen in einem gleichen Lösungsmittel, z. B. Eisessig, in der Wärme gelöst und in unverdünntem oder in (z. B. mit Alkohol) verdünntem Zustande mit dem Pigment vermischt und in bekannter Weise von Hand oder mittels entsprechender Maschinen auf das Gewebe, Papier o. dgl. gedruckt oder aufgetragen. Das bedruckte oder ganz überzogene (bedeckte) Material wird nun getrocknet, eventuell gewaschen und in bekannter Weise fertiggestellt. Zum Schluß kann es noch der Wirkung von Friktions-, Seidenfinish- oder Gaufrierkalandern bez. Pressen ausgesetzt werden. Es werden z. B. 180 Teile Kollodiumwolle oder Celluloid unter Erwärmen und Umrühren in 2200 Teilen

Eisessig gelöst; in die Lösung werden 500 Teile Gelatine eingetragen; nachdem der Leim gequollen, werden 1400 Teile Alkohol zugegeben. Die Lösung wird kolliert mit 430 Teilen Aluminiumpulver oder der nötigen Menge eines matten Pigmentes vermischt und zum Bedrucken oder Überziehen von Geweben, Papier u. s. w. verwendet. Man druckt auf das Gewebe auf und trocknet, darauf dämpft man etwa 10 Minuten unter Einführung von Luft und passiert den so erhaltenen blauen Druck durch die Lösung eines Oxydationsmittels. — In den Beispielen läßt sich die Oxythionaphthencarbonsäure durch das Oxythionaphthen ersetzen, wobei nur zu berücksichtigen ist, daß das Oxythionaphthen sich leichter in den Farbstoff verwandelt als die Carbonsäure.

Verfahren zur Herstellung von Stoffmusterungen, die bei durchscheinendem Licht sichtbar sind, von J. Giehler (D. R. P. Nr. 185 193), ist dadurch gekennzeichnet, daß diese Stoffe mit Substanzen bedruckt werden, welche, wie z. B. essigsaure Chromoxydverdickung, eine Verminderung des Fadenvolumens herbeiführen.

Verfahren zum Ölen gefärbter Baumwolle oder anderer Pflanzenfasern durch eine Emulsion eines Gemisches von Pflanzen- und tierischen Fetten und Mineralölen in wässerigem Ammoniak von E. Junginger (D. R. P. Nr. 188 595) ist dadurch gekennzeichnet, daß man den ammoniakalischen Emulsionen entweder lösliche Verbindungen der Erdalkalimetalle (z. B. deren Salze) oder deren Hydroxyde zusetzt. Man bereitet in bekannter Weise ein kochendes Färbebad mit einem beliebigen Direktschwarz, Soda und Glaubersalz und gibt auf 100 k Baumwollgarn folgende Sätze:

700 g Türkischrotöl (80 Proz.)
700 „ Olivenöl,
700 „ Ia Paraffinöl, raffiniert,
200 „ Ammoniak von 0,910 spez. Gew.,
600 „ Chlormagnesium, technisch kristallisiert.

Die Öle werden mit dem Ammoniak für sich, d. h. mit der zehnfachen Menge Wasser kochend emulsioniert, dem Bad zugesetzt und hierauf das Chlormagnesium zugegeben. Nachdem etwa eine Stunde kochend gefärbt wurde, wird ohne zu spülen geschleudert und getrocknet. — Oder 100 k Baumwollgarn werden in bekannter Weise mit einem beliebigen Schwefelschwarz ausgefärbt und gut gespült. Man bestellt dann ein heißes Bad mit folgenden Zusätzen, die man genau wie beim 1. Beispiel löst und zugibt:

1000 g Türkischrotöl (80 Proz.),
800 „ Olivenöl oder Cocosfett,
800 „ Ia Paraffinöl, raffiniert,
200 „ Ammoniak von 0,910 spez. Gew.,
700 „ Chlormagnesium, technisch kristallisiert.

Man zieht $^1/_2$ Stunde um und schleudert ohne zu spülen. — Die Verbesserung des Farbentones beruht nicht auf der Einwirkung der Metallsalze auf den Farbstoff, da diese, so z. B. das Magnesiumsalz für

sich, d. h. ohne Emulsion, nicht die geringste Änderung des Farbentones hervorrufen. Erst wenn eine Ölemulsion zur Verwendung gelangt, zeigen die Metallsalze, z. B. das Chlormagnesium, die günstige Wirkung, was wahrscheinlich darauf beruht, daß die sich bildenden Metallseifen sich mit den in der Emulsion befindlichen Mineralölen verbinden und gleichzeitig mit diesen auf die Pflanzenfaser aufziehen. Infolgedessen haftet das nach dem vorliegenden Verfahren auf der Faser fixierte Öl im Gegensatz zu den bisher bekannten Verfahren sehr fest und zum Teil auch waschecht auf der Faser.

Zum Dichtmachen von Geweben für Ballonhüllen bringt man nach E. Geisenberger (D. R. P. Nr. 185 846) das Gewebe in einen von außen her erhitzten Behälter, den man gleichzeitig luftleer macht. Zufolge dieser Luftleere werden die Gase und Dämpfe, welche die Gewebeporen ausfüllen, entfernt. Glaubt man diese Behandlung in der Hitze und Luftleere genügend weit getrieben zu haben, so läßt man in den Behälter einen Fettstoff, vorzugsweise Vaselin, ein. Diese Flüssigkeit dringt in die Gewebeporen ein und füllt sie vollständig aus. Ist das Gewebe soweit gedrängt, so bringt man es aus dem Behälter heraus und führt es zwischen Walzen durch, um den überschüssigen Fettstoff zu entfernen. Das so vorbehandelte Gewebe bringt man nun wiederum in denselben oder in einen anderen Behälter ein, welcher mit einem passenden Lack gefüllt worden war. Das Gewebe wird also jetzt beiderseitig mit einer Lackschicht überzogen, welche das die Poren anfüllende Vaselin zwischen sich einschließt. Das aus dem Behälter herausgebrachte Gewebe wird alsdann noch mit Vaselin überpinselt oder überzogen, und zwar vorzugsweise dann, so lange die Lackschicht flüssig oder halbflüssig ist.

Verfahren zum Imprägnieren von baumwollenen Stoffen, die aus mehreren miteinander vereinigten Stücken verschiedener Art bestehen, von W. Elbers (D. R. P. Nr. 190 872), sind dadurch gekennzeichnet, daß die Gewebebahn durch eine Imprägniervorrichtung geleitet wird, die mit einem zwischen zwei Trockenvorrichtungen angeordneten Troge ausgestattet ist, zu dem Zwecke, die Gewebestücke entweder nur zu trocknen oder sowohl zu trocknen wie mit Flüssigkeit zu tränken. Die nasse, aus der Bleiche kommende Ware geht zunächst über die Trockenmaschine (mit 20 Trockencylindern), wird dort soweit getrocknet, daß etwa $^2/_3$ des in der Ware enthaltenen Wassers verdunstet ist, dann sofort in die Präpariermaschine (welche eine Lösung von 30 g saurem ricinusölsaurem Natron in 1 *l* Wasser enthält), von hier über die Trockenmaschine (mit 30 Trockencylindern) geleitet und vollständig getrocknet. Die Ware läuft mit einer Geschwindigkeit von 30 bis 40 m in der Minute.

Zur Herstellung von wasserdichtem Stoff nimmt J. B. G. Bonnaud (D. R. P. Nr. 180 489) als Grundlage ein offenmaschiges Gewebe, wie Musselin oder billiges Kaliko; mittels einer geeigneten Füllmaschine von der Art, wie sie in der Kalikoverarbeitung

üblich ist, werden die Zwischenräume zwischen den Fäden mit einer Lösung von einer Zusammensetzung ausgefüllt, die man aus folgender billiger Füllmasse erhält. Als Grundbestandteil der Füllmasse dient irländisches Moos. Man kocht es zu einer Gallerte und setzt der Gallerte während des Kochens 0,568 *l* Ricinusöl für jedes Kilogramm Moos hinzu. Dieses Mischungsverhältnis ist als praktisch erprobt, obschon es nach den Erfordernissen gewissen Abänderungen unterliegen kann. — Beim Hindurchführen durch die Füllmaschine, an welcher das Material über beheizte Oberflächen geleitet wird, findet eine Trocknung insoweit vollständig statt und wird gegebenenfalls der Füllprozeß so lange fortgesetzt, daß die Zwischenräume des Gewebes sich gänzlich mit der gallertartigen Masse vollsetzen, wenn die Trocknung beendigt ist. — Hierauf folgt das Auftragen einer eine Überzugsschicht erzeugenden Nitrocelluloselösung. Diese eine Art Celluloidlack bildende Lösung wird aus Nitrocellulose mit einem Lösungsmittel, wie Methylalkohol und Campher, bereitet, zweckmäßig unter Einhaltung folgenden Mischungsverhältnisses: 9 *l* Alkohol, 1 k Campher, 1 k Nitrocellulose. Zu dieser Lösung fügt man Kopalharz, aufgelöst in kochendem Ricinusöl, hinzu, wobei zweckmäßig auf 180 Teile kochenden Ricinusöls 6 Teile Kopalharz genommen werden. Auf 180 Teile jener Nitrocelluloselösung setzt man 10 bis 30 Teile dieser Lösung hinzu. Der Lacküberzug kann an der einen oder anderen Seite des Stoffes wiederholt angebracht werden und die Anzahl der Überzüge braucht nicht für beide Seiten gleich zu sein.

Verfahren zur Herstellung eines luftdichten, besonders dauerhaften Gewebes von A. de Laski (D. R. P. Nr. 176362) ist dadurch gekennzeichnet, daß mit Gummilösung imprägniertes Gewebe in Streifen geschnitten, und diese Streifen drilliert und verwebt werden.

Verfahren zur Herstellung von Gas und Flüssigkeiten nicht durchlassenden Stoffen von C. Blunk (D. R. P. Nr. 186289) ist dadurch gekennzeichnet, daß Pergamentpapier, Vulkan-Fiber, gewöhnliche Papiere und Pappen mit einer Amyloidlösung behandelt werden.

Stoff zur Herstellung von Panzern, von Laufreifen, von Transmissionsriemen u. s. w. von J. Marti (D. R. P. Nr. 187680) besteht aus mehreren Geweben von Baumwolle, welche durch sich kreuzende und dicht nebeneinander laufende Nähte vereinigt sind und infolge Behandlung mit Schwefelsäure von etwa 1,7 spez. Gew. pergamentartige Eigenschaften aufweisen.

Zur Herstellung eines Imprägniermittels zum Wasserdichtmachen von Persennings, Planen, Segeln, Zelten u. dgl. bringt A. Homeyer (D. R. P. Nr. 187027) 1 Teil Klebemasse (Auflösung von Asphalt in Steinkohlenteeröl), 1,5 Teile Black Varnish (lampenschwarzhaltiger Weingeistfirnis), 2,5 Teile Holzteer und 2,5 Teile Steinkohlenteer, zusammen 7,5 Teile, in einem geeigneten Gefäß zum Kochen, erhält 5 Minuten kochend, setzt der erkalteten Masse 1,5 Teile

Luftlack sowie 1 Teil Firnis kalt zu und rührt die Mischung tüchtig durch. Der verwendete Luftlack setzt sich zusammen aus 2000 g 95proz. Spiritus, 750 g Sandarak, 33 g weißem Schellack, 500 g venetianischem Terpentin auf 3,283 k Luftlack. Die so dargestellte gebrauchsfertige Imprägniermasse ist unbegrenzt haltbar, wird auf beide Seiten des zu behandelnden Tuches möglichst dünn aufgepinselt und dann mittels kurzer, starker Bürsten kräftig verrieben. Nach wenigen Stunden ist die Masse trocken.

Zur Herstellung einer Imprägniermasse wird nach J. Kaufmann (D. R. P. Nr. 187 028) das Karnaubawachs nach Pat. 167 168 (J. 1906, 453) durch andere leicht zugängliche Stoffe ersetzt. Es hat sich nämlich gezeigt, daß sich ebenso wie Karnaubawachs auch Bienenwachs, Ceresin, japanisches Wachs, Pech, Asphalt und Harze verhalten. Auch sie ergeben mit Alaun oder dessen Lösung unter Erwärmen gemischt eine gegen Wasser und Chemikalien beständige Masse, die sich zur Imprägnierung von Stoffen besonders eignet, weil sie die Eigenschaft hat, ins Innere der Stoffe einzudringen. Dabei kann auch hier das Imprägnierverfahren, wie bei dem Verfahren des Hauptpatentes, so ausgeführt werden, daß die Stoffe zunächst mit einer Alaunlösung getränkt und nach dem Trocknen mit den Wachsen, Harzen u. s. w. behandelt werden. — Bei der Herstellung der Masse kann der Schmelze ein Zusatz von Ölen sowie Füll- oder Farbmitteln gegeben werden. Wird z. B. ein beliebiges Wachs heiß in einem trockenden Öl aufgelöst und eine Lösung eines beliebigen Harzes, z. B. in Spiritus, Ölen, Aceton o. dgl., zugesetzt und dieser Mischung Alaun oder eine Alaunlösung beigemischt, so erhält man mit oder ohne Zusatz von Füllmitteln oder beliebigen fettlöslichen oder Mineralfarben eine Anstrichmasse, die sich zur Verwendung auf Geweben, Holz, Metall u. s. w. eignet. Sie bildet einen gegen chemische Einflüsse widerstandsfähigen und bei Metall auch rostschützenden Überzug. Gewebe, Filz o. dgl. erhält dadurch eine lederartige, elastische Beschaffenheit und läßt sich durch Pressen und Ausschlagen wie weiches Leder bearbeiten. Wird eine solche Mischung in weniger flüssiger Beschaffenheit hergestellt, indem man weniger flüssige Öle bez. Lösungsmittel zusetzt, so erhält man eine Masse, die als Überzug für Kabel, auch für unterseeische Kabel, dienen kann, da sie vom Seewasser nicht angegriffen wird und gegen Elektrizität gut isoliert.

Linoleum. Verfahren zur Herstellung von alkaliwiderstandsfähigem Linoleum von A. Kronstein (D. R. P. Nr. 180 621) besteht darin, daß man Holzöl oder Gemische von Holzöl mit anderen trocknenden Ölen bez. Harzen, sowie Gemische von Holzöl, Ölen und Harzen durch Erhitzen zum Gerinnen bringt und die zerkleinerte feste Masse nach dem Vermischen mit Korkpulver, Farbkörpern u. s. w. durch heiße Walzen in eine zusammenhängende Masse überführt und gleichzeitig auf eine Stoffunterlage aufträgt.

Verfahren zur Herstellung von durchgemustertem Linoleum aus körniger Linoleummasse der Rheinischen Lino-

leumwerke Bedburg (D. R. P. Nr. 184492) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Linoleummasse unmittelbar vor ihrer Auftragung auf die Unterlager mit Mehl aus Reisstärke, Kartoffeln oder ähnlichen Pflanzenstoffen bestreut wird.

Vorrichtung zur Herstellung von durchgehend holzmaserartig gemusterten Deckmassestücken aus Linoleummasse o. dgl. der Deutschen Linoleum- & Wachstuch-Compagnie (D. R. P. Nr. 189467) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Innenwandung des Preßkörpers mit Vertiefungen ausgestattet ist, in die die Linoleummasse beim Pressen eintritt und dort eine Faserlagerung erzeugt, die der beim Wachsen der Äste aus dem Stamm entstehenden Holzstruktur ähnlich ist.

Vorrichtung zum Füllen der zur Herstellung durchgemusterten Linoleums benutzten Auftragevorrichtungen mit gekörnter Deckmasse von P. Blaubach (D. R. P. Nr. 184037) ist dadurch gekennzeichnet, daß in einem Rahmen gerade und gekrümmte Streichbleche angeordnet sind, über welchen ein an federnden Armen befestigtes oder beweglich aufgehängtes Schüttelsieb mit an seiner Unterseite sitzenden Leitblechen angeordnet ist, dessen Schüttelbewegung durch ein Kurbelgetriebe o. dgl. hervorgebracht wird.

Verfahren zur Herstellung einer Deck- bez. Grundmasse für Linoleum u. dgl. von E. Porten (D. R. P. Nr. 185182) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Linoxyn- und Harzmasse an Stelle von Korkmehl mit einem aus dem Mark und den Stengeln der Helianthuspflanzen gewonnenen Mehl in bekannter Weise verarbeitet wird.

Kalander für Linkrusta und ähnliche Erzeugnisse von R. Holtkott (D. R. P. Nr. 186075) ist dadurch gekennzeichnet, daß von den Lagern der Reliefwalzen eines oder beide parallel zur Walzenachse in weiten Grenzen verstellbar gemacht sind, zum Zwecke, die vorteilhafte Benutzung desselben Kalanders für verschiedene Breiten des herzustellenden Stoffes zu ermöglichen, indem die Durchbiegungen der Reliefwalze durch Lagerung der Dornenden nahe der Arbeitsfläche verringert werden.

Verfahren zum Montieren von Druckformen aus Linoleum u. dgl. von F. Franke (D. R. P. Nr. 181289) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Form auf Metallblech, z. B. Zinkblech, aufleimt.

Herstellung von holzartig geformtem Linoleum von A. Godfrey (D. R. P. Nr. 184756).

Aus Linoleum o. dgl. Masse und einem Gewebe bestehender, gemusterter Belag für Fußböden, Wände, Decken u. dgl. von L. W. Seeser (D. R. P. Nr. 187491) ist dadurch gekennzeichnet, daß in die Masse eine oder mehrere Gewebeschichten eingelegt sind.

Verfahren der Farbenfabriken. Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. Schwefelgelb G extra eignet sich für alle Zweige der Baumwollechtfärberei sowohl zur Herstellung echter

Gelbtöne als auch in Mischung mit anderen Schwefelfarbstoffen zur Erzeugung von Modetönen. Es wird in der für Schwefelfarbstoffe üblichen Weise im schwefelnatriumhaltigen Bade gefärbt; zur vollständigen Entwickelung der Färbung empfiehlt sich ein Zusatz von Essig- oder Ameisensäure zum letzten Spülbad.

Casella & Cp. beschreiben die Druckverfahren für Kunstwolle. Die Ware wird in der üblichen Weise ein- oder zweibadig gefärbt. Auf besonders gutes Spülen und Ausschleudern nach dem Färben ist zu achten.

Weißätze.

45 g Weizenstärke werden mit
360 „ Wasser und
130 „ Tragantwasser 65 : 1000 angeteigt und gut verkocht
In der noch warmen Masse werden
225 „ Hyraldit CW extra gelöst. Ferner werden
150 „ Zinkweiß eingerührt und endlich kalt zugegeben
80 „ Eialbumin 1 : 1 und
10 „ Terpentin.
1000 g.

Die angegebene Menge Eialbumin, kann auch durch etwa die Hälfte mehr Blutalbumin ersetzt werden, wobei man letzteres in verdünnter Lösung und allmählich zugibt. — Zum Buntätzen lassen sich die Farbstoffe sowohl durch Albumin wie durch Tannin - Glycerin auf der Faser fixieren. Auf Kunstwolle bedient man sich vorzugsweise der tanninhaltigen Ätzen, welche folgendermaßen hergestellt werden:

60 g basischer Farbstoffe werden mit
50 „ Glycerin und
410 cc Wasser kochend gelöst. Mit dieser Lösung werden
220 g Britishgum angeteigt und nochmals gut aufgekocht. Während des Erkaltens werden bei etwa 60°
150 „ Hyraldit C extra zugegeben und gelöst. Nach dem völligen Erkalten werden
80 „ Tannin-Glycerin 1 : 1 in dünnem Strahle eingerührt; zum Schluß werden noch
30 „ Phenol hinzugefügt.
1000 g.

Bei Anwendung roter Farbstoffe kommt das Phenol in Wegfall; statt dessen kommen meist Buntätzen mit Albumin in Verbindung mit Hyraldit CW extra zur Verwendung wie folgt:

60 g Farbstoff werden mit
345 „ Wasser,
50 „ Glycerin und
220 „ Britishgum gut gelöst und verkocht. Nach dem Erkalten werden
125 „ Hyraldit CW extra in
100 cc Wasser gelöst, eingerührt und endlich
100 g Eialbumin 1 : 1 zugegeben.
1000 g.

Da die Kunstwollstoffe beim Drucken bedeutend mehr Fäserchen und Härchen von der Oberfläche ablassen, muß schon beim Aufwickeln der Stücke zum Druck für Abbürsten und Abklopfen der Ware auf dem Aufbäumstuhl gesorgt werden. Die Weißätzen, sowie die Hyraldit CW extra enthaltenden Farben werden mit der Bürste bedruckt. — Die Entwickelung der Ätzdrucke erfolgt im Mather-Platt während 10 bis 15 Minuten. Der Dampf soll eine gewisse Feuchtigkeit haben und die Temperatur 102 bis 105° betragen. Zum Waschen genügt es, die Ätzware durch eine mit kaltem Wasser gefüllte Rollenkufe einige Male auf- und abzuführen und durch Quetschwalzen gut abzuspressen. Nach dem Waschen und Leimen wird die Ware rasch getrocknet und appretiert. — Zur Bereitung der Druckfarben werden

60 bis 90 g	Diaminfarbstoff in
755 bis 725 „	Wasser und
30 „	Glycerin unter Zusatz von
35 „	Natriumphosphat kochend gelöst; angeteigt mit
60 „	Weizenstärke,
60 „	Dextrin, während 10 bis 15 Minuten gut verkocht und kalt gerührt.
1000 g.	

Bei Anwendung größerer Mengen von Wollfarbstoff in der Druckfarbe zieht man die gewöhnliche saure Stärke-Tragantverdickung meist vor; zur Erzielung einer besseren Lösung gibt man Spiritus zu:

30 g	Diaminfarbstoff,
30 „	Wollfarbstoff,
290 „	Wasser,
50 „	Glycerin,
500 „	saure Stärke-Tragantverdickung,
100 „	Spiritus.
1000 g.	

Saure Stärke-Tragantverdickung.

85 g	Weizenstärke,
320 „	Wasser,
365 „	Tragantwasser 65 : 1000,
200 „	Essigsäure 6° Bé.,
30 „	Olivenöl.
1000 g.	

Die umgetafelten Stücke werden etwa 1 Stunde in einem gewöhnlichen Dämpfkasten oder Runddämpfer gedämpft.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. Echtlichtgelb RG wird wie die älteren Marken im scharfsauren Bade gefärbt; das Produkt ist sehr gut lichtecht. Weiße Baumwolleffekte in Wollstückware bleiben vollständig rein. Echtlichtgelb RG eignet sich recht gut für den Wollgewebedruck. Es wird in üblicher Weise sauer aufgedruckt. Die Färbungen sind mit Zinnsalz kaum, mit Rongalit C und Zinkoxyd gut ätzbar.

Katigentiefschwarz B wird trotz seiner hohen Konzentration bez. großen Ausgiebigkeit nur mit der gleichen Menge Schwefelnatrium krist. gelöst; die Löslichkeit und Netzbarkeit ist sogar so gut, daß man es direkt als Pulver dem Farbbad zugeben kann. Ein Nachchromieren mit Metallsalzen ist kaum nötig, da die Echtheitseigenschaften schon direkt sehr gut sind. Katigentiefschwarz liefert sehr schöne, blaustichige Schwarz von hervorragenden Echtheitseigenschaften. Es ist zu empfehlen zum Färben von loser Baumwolle, Garn, Stück und wegen seiner vorzüglichen Löslichkeit hauptsächlich auch zum Färben von Copsen und Kreuzspulen auf Apparaten.

Algolrot B i. Tg. ist absolut chlorecht, hervorragend wasch-, koch-, alkali-, säure- und lichtecht. Das Produkt eignet sich zum Färben von Garnen und Stückwaren, an die in Bezug auf Echtheit so hohe Anforderungen gestellt werden, wie bei Türkischrotfärbungen. Infolge seiner leichten Löslichkeit und des guten Egalisierungsvermögens eignet es sich auch vorzüglich für die Apparatenfärberei. — Beispiel für 100 k Baumwolle. Für eine 5proz. bez. 20proz. Ausfärbung rührt man 5 bez. 20 k Algolrot B i. Tg. mit 50 *l* 30 bis 40° warmem Wasser an, gibt 20 *l* Natronlauge 30° Bé. und 20 bez. 40 *l* Hydrosulfitlösung aus Hydrosulfit konz. B. A. & S. F. zu, worauf der Farbstoff in kurzer Zeit in Lösung geht. Dem kalten Färbebade (18 hl) gibt man 2 *l* Hydrosulfitlösung, hierauf obige Farbstofflösung und dann 40 bis 60 k calc. Glaubersalz in Wasser gelöst zu. Man färbt 3/4 bis 1 Stunde kalt. Bemerkt sei, daß das Produkt sich auch über der Flotte färben läßt. Nach dem Färben wird gut abgewunden, die hellen Färbungen direkt gewaschen, die dunklen etwa 1/4 Stunde verhängt und dann gewaschen; hierauf wird in schwefelsäurehaltigem Wasser 1 bis 2 cc Schwefelsäure 60° Bé. für jedes Liter Wasser) abgesäuert, nochmals gewaschen und kochend geseift.

Algolblau 3G i. Tg. Man färbt in der Hydrosulfit-Natronlauge-Küpe. In das auf 40° erwärmte Färbebad gibt man pro Liter Flotte 20 cc Natronlauge 30° Bé. Die Menge Natronlauge ist bei hellen wie bei dunklen Färbungen stets die gleiche. Dann setzt man, je nach der Tiefe der Färbung, 10 bis 20 cc einer Lösung aus Hydrosulfit konz. B. A. & S. F. bez. 20 bis 40 cc Hydrosulfit von 17° Bé. nach. Der Farbstoff wird mit der 5- bis 10fachen Menge Wasser angerührt und durch ein Sieb dem Färbebade zugegeben, worin er durch vorsichtiges Rühren in Lösung gebracht wird. Sobald der Farbstoff vollständig gelöst ist, geht man mit dem gut genetzten Material bei etwa 40° ein, behandelt 10 Minuten, erwärmt dann langsam die Flotte auf höchstens 50° und färbt bei dieser Temperatur immer unter der Flotte 1/2 bis 3/4 Stunde weiter. Nach dem Färben wird die Ware gut abgequetscht und sofort gespült. Dem Spülbade setzt man zweckmäßig für jedes Liter 1/2 bis 1 cc Hydrosulfit zu. Hierauf säuert man das Material in einem Bade, das 10 bis 20 cc Schwefelsäure von 66° Bé. für jedes Liter Wasser enthält, ab, spült gut und seift kochend.

Algolbraun B i. Tg. läßt sich außer auf der Hydrosulfitküpe auch nach folgender Vorschrift färben: Dem auf 50° erwärmten Färbebade setzt man, je nach der Tiefe der Nuance, für jedes Liter 30 bis 40 cc Natronlauge 30° Bé., 10 bis 40 g Dextrin oder Traubenzucker, 20 bis 30 g Glaubersalz und die mit Wasser angeteigte Menge Farbstoff zu. Man geht mit der gut genetzten Ware ein, treibt die Temperatur unter gutem Umziehen innerhalb $^1/_2$ Stunde zum Kochen und läßt dann noch $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde schwach kochen. Hierauf wird abgewunden, sofort gespült, mit 1 cc Schwefelsäure von 66° Bé. für jedes Liter Spülbad abgesäuert, wieder gespült und kochend geseift.

Algolblau CF i. Tg. gibt sehr schöne Blautöne. Algolgrün B i. Tg. ist bis heute der klarste, grüne Baumwollfarbstoff dieser Klasse. Beide Produkte zeichnen sich aus durch ihre ganz hervorragende Licht-, Wasch-, Koch-, Überfärbe-, Alkali- und Säureechtheit. Algolblau CF i. Tg. ist außerdem noch ziemlich gut chlorecht und dürfte den Ansprüchen, die gewöhnlich in den Druckereien und Wäschereien gestellt werden, genügen. Die beiden Farbstoffe eignen sich vorzüglich zum Färben von Garnen für licht- und waschechte Buntwebeartikel, sowie für Stückware. Ein weiteres wichtiges Gebiet ist ferner das Drucken von Garnen und Stückwaren für Vorhangstoffe, Hemdenartikel, Taschentücher u. s. w.; auch für den Reserveartikel (Küpe) sind die Produkte sehr geeignet. — Man färbt in der Hydrosulfit-Natronlauge-Küpe. In das auf 50° erwärmte Färbebad gibt man für jedes Liter Flotte 20 cc Natronlauge 30° Bé. Die Menge Natronlauge ist bei hellen wie bei dunklen Färbungen stets die gleiche. Dann setzt man, je nach der Tiefe der Färbung, 10 bis 20 cc einer Lösung aus Hydrosulfit konz. B. A. & S. F. bez. 20 bis 40 cc Hydrosulfit von 17° Bé. nach. Der Farbstoff wird mit der 5- bis 10fachen Menge Wasser angerührt und durch ein Sieb dem Färbebade zugegeben, worin er durch vorsichtiges Rühren in Lösung gebracht wird. Sobald der Farbstoff vollständig gelöst ist, geht man mit dem gut genetzten Material ein, behandelt 10 Minuten, erwärmt dann langsam die Flotte in ungefähr $^1/_4$ Stunde auf 60° und färbt bei dieser Temperatur immer unter der Flotte $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde weiter. Nach dem Färben wird die Ware gut abgequetscht und sofort gespült. Dem Spülbade setzt man zweckmäßig für jedes Liter $^1/_2$ bis 1 cc Hydrosulfit zu. Hierauf säuert man das Material in einem Bade, das 1 cc Schwefelsäure von 66° Bé. für jedes Liter Wasser enthält, ab, spült gut und seift schließlich warm oder kochend. — Zur Darstellung von Hydrosulfit 17° Bé. gibt man in 10 *l* Natrium-Bisulfit von 38 bis 40° Bé. allmählich 1,3 k Zinkstaub. Während des Eintragens des Zinkstaubes in Bisulfit soll sich das Gemisch nicht über 40° erwärmen, weshalb es sich empfiehlt, die Lösung mit Eis zu kühlen. Nach dem Eintragen des Zinkstaubes wird noch $^1/_2$ Stunde gut gerührt, dann läßt man das Gemisch 1 Stunde stehen und filtriert die Lösung durch Nessel. In diese Lösung gibt man nun Kalkmilch, die man sich durch Löschen von 100 g gebranntem Kalk mit 400 cc Wasser hergestellt hat,

und rührt gut um. Nach ungefähr zweistündigem Stehen filtriert man die Mischung ab und setzt für jedes Liter dieser Flüssigkeit 100 cc Natronlauge von 40° Bé. zu. Die so erhaltene Hydrosulfitlösung stellt man dann mit Wasser auf 17° Bé. ein. Hydrosulfitlösungen müssen kühl aufbewahrt und möglichst rasch verwendet werden, da sie nur wenige Tage haltbar sind. — Zum Lösen von Hydrosulfit konz. B. A. & S. F. gibt man auf 25 *l* kaltes Wasser $1^{3}/_{4}$ *l* Natronlauge von 30° Bé. und hierauf 3,33 k Hydrosulfit; letzteres wird durch langsames Rühren in Lösung gebracht. 10 cc dieser Lösung entsprechen 20 cc Hydrosulfit 17° Bé., bez. 1 g Hydrosulfit konz. etwa 16,5 cc Hydrosulfit 17° Bé.

Algolblau CF i. Tg. läßt sich außer auf der Hydrosulfitküpe auch nach folgender Vorschrift färben: Dem auf 50° erwärmten Färbebade setzt man, je nach der Tiefe der Nuance, für jedes Liter

30 bis 40 cc Natronlauge 30° Bé.,
10 bis 40 g Dextrin oder Traubenzucker,
20 bis 30 „ Glaubersalz

und die mit Wasser angeteigte Menge Farbstoff zu. Man geht mit der gut genetzten Ware ein, treibt die Temperatur unter gutem Umziehen innerhalb $^{1}/_{2}$ Stunde zum Kochen und läßt dann noch $^{1}/_{2}$ bis $^{3}/_{4}$ Stunde schwach kochen. Hieraus wird abgewunden, sofort gespült und sonst wie bei der Hydrosulfitküpe weiter nachbehandelt. — Für die Verwendung von Algolblau CF i. Tg. und Algolgrün B i. Tg. im Baumwolldruck hat sich als besonders geeignet die Fixierung nach der Laugenmethode erwiesen. Man druckt:

200 g	Farbstoff i. Tg.
560 „	Verdickung
20 „	Weinsäure Plv.
10 „	Zinnsalz
50 „	Wasser
60 „	Eisenvitriol Plv.
100 „	Wasser
1000 g.	

Nach dem Drucken gut trocknen, breit durch Natronlauge 18° Bé. 70 bis 80° heiß durchziehen, gut waschen und säuern mit Schwefelsäure 3° Bé., gut waschen und seifen. — Algolblau kann auch mit Rongalit aufgedruckt und dann im luftfreien Mather-Platt entwickelt werden.

Diazogeranin B extra kann zum Färben von loser Baumwolle, Garn, Copsen, Kreuzspulen und Stückwaren Verwendung finden. Es dürfte besonders zum Färben von waschechten Baumwollmaterialien für Hemden-, Blusen-, Matratzen- und Kleiderstoffe, ferner für überfärbeechte Effekte großen Wert haben. Das Egalisierungsvermögen des Farbstoffes ist vorzüglich. In Kombination mit Diazobrillantscharlach B extra, 3 B extra oder G extra erzielt man lebhafte gelbstichige Rosa.

Auf Seide liefert Diazogeranin B extra gut wasserechte Färbungen. — Man färbt unter Zusatz von Soda und Glaubersalz, bei hellen Nuancen auf mercerisiertem Material gibt man an Stelle des Glaubersalzes zweckmäßig etwas Seife zu. Nach dem Anfärben wird gründlich gespült und (je nach der Tiefe der Nuance) auf kaltem Bade mit 1,5 bis 2,5 Proz. Natriumnitrit, 5 bis 7,5 Proz. Salzsäure 20° Bé. oder 3 bis 5 Proz. Schwefelsäure 60° Bé. $^1/_2$ Stunde diazotiert, gespült und wieder auf kaltem Bade mit 0,5 bis 1,5 Proz. Entwickler A $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde entwickelt, dann geseift und getrocknet.

Diazobrillantscharlach 5 BL extra wird gefärbt, diazotiert und mit Entwickler A entwickelt. Es liefert sehr schöne, lebhafte Rot-Töne mit mehr Blaustich als 2 BL extra konz. Die Waschechtheit der Färbungen ist sehr gut, so daß sich das Produkt besonders zum Färben derartiger Baumwollmaterialien eignet, die für Wasch- bez. Buntwebeartikel verwendet werden. Wegen seiner guten Überfärbeechtheit eignet es sich auch für die Plüschketten- und Halbwollfärberei. Durch Kombination mit Diazobordeaux, Diazorubin u. s. w. kann man beliebig nuancieren. Diazobrillantscharlach ist mit Zinnsalzätzen schlecht ätzbar, dagegen erhält man mit Rongaliätze ein ziemlich gutes Weiß. Man färbt unter Zusatz von 10 Proz. Glaubersalz krist. und und 1 bis 2 Proz. Soda calc. wie für Benzidinfarben üblich. Hierauf wird gründlich gespült und, je nach der Tiefe der Nuance, auf kaltem Bade mit 1,5 bis 2,5 Proz. Natriumnitrit, 5 bis 7,5 Proz. Salzsäure 20° Bé. oder 3 bis 5 Proz. Schwefelsäure 60° Bé. $^1/_2$ Stunde diazotiert, gespült und wieder auf kaltem Bade mit 0,8 bis 1,5 Proz. Entwickler A $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde entwickelt, dann gespült, evtl. geseift und getrocknet.

Alizarinastrol G. Bekanntlich haben sich die sauerfärbenden, leichtegalisierenden Alizarinfarbstoffe, wie Alizarinsaphirol, Alizarinastrol B, Alizarinirisol R und Alizarinrubinol R in Kombination mit Echtlichtgelb, Echtlichtorange u. dgl. zum Färben von lichtechten Damen- sowie Herrenstoffen bewährt; ebenso wie die genannten Farbstoffe kann auch Alizarinastrol G verwendet werden. — Es ist Alizarinastrol G zu empfehlen zum Färben von grünstichigem Blau oder in Kombination mit Gelb und Rot für Reseda und andere Modetöne der Damen- und Herrenstoffbranche. Weiße Baumwolleffekte bleiben vollständig rein. Außer für Stückware dient das Produkt auch zum Färben lichtechter Modetöne auf Garnen, die nur eine Wäsche eder leichte Walke auszuhalten haben; wegen seiner hervorragenden Licht- und guten Alkaliechtheit dürfte es sich besonders für Teppichgarne gut eignen. Für Wollseide hat Alizarinastrol G auch Interesse, da beide Fasern fast gleichmäßig gefärbt werden.

Alizarinrubinol R wird in bekannter Weise mit Glaubersalz und Schwefelsäure aufgefärbt und egalisiert hierbei vorzüglich. Die Färbungen sind säure-, alkali-, schwefel-, dekatur- und waschecht; auch die Walkechtheit dürfte für viele Zwecke genügen. Besonders wertvoll ist die außerordentlich große Lichtechtheit von Alizarinrubinol R, die

von keinem Farbstoff ähnlicher Nuance erreicht wird. Das neue Produkt eignet sich daher in besonderer Weise, außer als Selbstfarbe, auch zur Kombination mit Alizarinsaphirol, Alizarinastrol, Echtlichtgelb u. s. w., um auf Damen- und Herrenstoffen sowie auf Teppichgarnen die verschiedensten Nuancen in einer Echtheit herzustellen, die bisher mit einer so einfachen Färbemethode nicht zu erreichen war. Ferner eignet sich Alizarinrubinol R zum Nuancieren von mit Indigo grundiertem Kammzug, Garn und Stückwaren. Weiße Baumwolleffekte in wollener Stückware werden nicht angefärbt. — Ein weiterer Vorzug von Alizarinrubinol R ist seine Beständigkeit gegen Chrom. Es kann sowohl auf Chrombeize als auch nach der Einbadmethode gefärbt werden, ohne daß dadurch seine Nuance oder die Echtheitseigenschaften verändert würden. — Die Eigenschaft des Farbstoffs, auf Chrom sich nicht zu verändern, macht ihn besonders wertvoll zum Nuancieren von Kammzug, Garn oder Stücken, die mit Alizarin- oder Beizenfarbstoffen gefärbt werden. — Der Farbstoff eignet sich weiter zum Färben von Wollseide, da beide Fasern gleichmäßig gedeckt werden; ferner läßt er sich sehr gut als Nuancierungsfarbstoff in der Halbwollfärberei benutzen, weil die Wolle im neutralen Glaubersalzbade tief angefärbt wird. Er ist auch für Wolldruck gut brauchbar und eignet sich besonders zur Herstellung sehr licht- und waschechter Rosatöne. Für Ätzdruck bietet der Farbstoff kein Interesse.

Parabraun SC wird auf Baumwollstückware in üblicher Weise im Glaubersalz-Soda-Bade angefärbt und nach dem Waschen und Trocknen auf der Klotzmaschine mit Paranitranilin-Diazolösung (12 bis 14 g Paranitranilin im Liter) entwickelt. Man erhält auf diese Weise sehr satte violettstichige Braunnuancen, welche mit Rongalit C (und ähnlichen Ätzmitteln) vorzüglich weiß ätzbar sind. Zinnsalz und Rhodanzinn erzeugen Halbätzen, Zinkstaub ätzt gut weiß. Die Waschechtheit der Färbungen ist sehr gut, die Lichtechtheit gut. — Die vorzügliche Ätzbarkeit des Farbstoffes befähigt ihn, ein wertvolles Produkt sowohl für die Fabrikation von Rauhartikeln, als auch besonders für leichte Baumwollwaren zu werden, für welche bisher ein wirklich gut ätzbarer, satte Töne liefernder brauner substantiver Farbstoff fehlte. — Der Farbstoff läßt sich auch zum Färben von loser Baumwolle, Stückwaren und Garnen gut verwenden. Die mit Paranitranilin gekuppelten Färbungen besitzen bessere Waschechtheit und größere Tiefe als die direkten Färbungen. — Man färbt je nach Tiefe der Nuance unter Zusatz von 1 bis 2 Proz. Soda calc., 20 bis 40 Proz. Glaubersalz krist. (10 bis 20 Proz. Kochsalz), wie bei Benzidinfarben üblich. Wenn die Färbungen von (2 bis 4 Proz.) mit Paranitranilin gekuppelt werden sollen, so verwendet man für 100 k Material folgende Zusätze: 1 k Paranitranilin, 2,5 k Salzsäure 21° Bé., 0,520 k Nitrit, 1 k essigsaures Natron, 0,5 k Soda calc. Bei hellen Färbungen (bis zu 2 Proz.) verwendet man 0,75 k Paranitranilin und bricht in gleichem Verhältnis von den übrigen Zusätzen ab.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning: Schwefelfarbstoffe für Druckzwecke. Zur Fixierung der Thiogenfarbstoffe empfiehlt sich die Anwendung von Hydrosulfit konz. und Hydrosulfit konz. Pulver oder ein Gemisch beider Reduktionsmittel in Gegenwart von Alkalien, und zwar findet die beste Ausnutzung der Farbstoffe, wohl infolge von Mercerisationswirkung, in Anwesenheit von Ätznatron statt. Bei gewissen Farbstoffen ist indessen zu starkes Ätzkali zu vermeiden, so z. B. bei Thiogenpurpur OD extra stark, da starkes Ätzalkali die Nuance ungünstig beeinflußt. Zu Druckfarben für helle Nuancen, bei denen es auf eine vollkommene Ausnutzung des Farbstoffs nicht so sehr ankommt, verwendet man zweckmäßig nur soviel Natronlauge, wie man eben zum Lösen des Farbstoffs bedarf und ersetzt die alkalische Verdickung durch gewöhnliche neutrale Gummi- oder Britishgumverdickung. Die Vorteile der Verwendung schwachalkalischer Druckfarben sind: Schärferes Stehen der aufgedruckten Farben im Dampf, größere Schonung der Untertücher und Mitläufer, Vermeidung der lästigen Natronlaugeflecken in den Untertüchern und Mitläufern, sowie Wegfall der Belästigung der Arbeiter durch die starke Alkalität der Druckfarben. Zur vollen Fixierung ist ein kräftiger, feuchter Dampf notwendig, und der Zusatz von Glycerin befördert wegen der Hygroskopizität dieser Substanz wesentlich die Ausnutzung der Farbstoffe, Kaolin hingegen wirkt dem sonst unvermeidlichen Fließen während des Dämpfens entgegen. Für die praktische Anwendung empfehlen sich folgende Vorschriften: Für Thiogengelb GGD konz., Thiogenbraun GCD konz., GRD konz., SD konz., Thiogenpurpur OD extra stark, Thiogengrün GLD extra konz., Thiogenviolett BD extra stark:

10 bis 25 g	Farbstoff,
50 „	Glycerin,
100 bis 155 „	Wasser,
100 „	Kaolinteig 1 : 1,
50 „	Natronlauge 40° Bé.,
20 „	Hydrosulfit konz. Pulver,
30 „	Hydrosulfit NF konz. 1 : 1,
650 „	alkalische Verdickung,
650 „	Britishgumverdickung 1 : 1.
1 k.	

Für Thiogencyanin OD konz., GD konz., Thiogenblau BD konz., Thiogengrau BD extra stark, Thiogenschwarz MD konz.:

25 bis 80 g	Farbstoff,
50 „	Glycerin,
85 bis 135 „	Wasser,
100 „	Kaolinteig 1 : 1,
50 „	Natronlauge 40° Bé.,
40 „	Hydrosulfit NF konz. 1 : 1,
650 „	alkalische Verdickung,
600 „	Britishgumverdickung 1 : 1.
1 k.	

Thiogenblauätze auf Pararot.

40 g Thiogenblau BD konz.,
50 „ Glycerin,
100 „ Kaolinteig 1:1,
50 „ Natronlauge 40° Bé.,
270 „ Verdickung BRW.,
150 „ Hydrosulfit NF konz.,
auf 50° erwärmen, dann abkühlen und zugeben
340 „ Natronlauge 40° Bé.
1 k.

Thiogenblauätze auf Türkischrot.

40 g Thiogenblau BD konz.,
50 „ Glycerin,
80 „ Kaolinteig 1:1,
50 „ Natronlauge 40° Bé.,
80 „ Hydrosulfit NF konz. 1:1,
10 „ Wasser,
650 „ alkalische Verdickung,
auf 50° erwärmen, kalt zusetzen
40 „ Wasserglas 36° Bé.
1 k.

Thiogenschwarz auf Pararot.

80 g Thiogenschwarz MD konz.,
50 „ Glycerin,
100 „ Kaolinteig 1:1,
50 „ Natronlauge 40° Bé.,
250 „ Verdickung BRW,
150 „ Hydrosulfit NF konz.,
erwärmen auf 50°, abkühlen und zugeben
320 „ Natronlauge 40° Bé.
1 k.

Thiogengelbätze.

25 g Thiogengelb GGD konz.,
50 „ Glycerin,
50 „ Natronlauge 40° Bé.
100 „ Kaolinteig 1:1,
580 „ alkalische Verdickung,
120 „ Hydrosulfit NF konz.,
75 „ Wasser.
1 k.

Alkalische Verdickung.

125 g Britishgum,
875 „ Natronlauge 40° Bé.
Erwärmen auf 70°.

Verdickung BRW.

100 g Weizenstärke,
200 „ Britishgum,
700 „ Wasser.
Kochen.

Zur Herstellung der Druckfarbe wird der Farbstoff mit Glycerin, Wasser, Kaolinteig, Natronlauge, Hydrosulfit angeteigt und auf dem Wasserbad bis zur erfolgten Lösung erwärmt. Diese reduzierte Farb-

stofflösung wird sodann mit alkalischer Verdickung vermischt und auf etwa 50° nochmals erwärmt, wodurch glattdruckende Farben erzielt werden. Man dämpft zweimal während $2^1/_2$ Minuten bei 100 bis 102°, zieht dann, je nach den verwendeten Farbstoffen, durch ein Säurebad oder durch ein angesäuertes Kupferbad, wäscht gründlich und seift nach Bedarf. — Bei Ätzfarben auf Azofarbengrund oder auf Türkischrot ist die Anwendung eines Kupferbades ausgeschlossen. Die Ware wird gut gewaschen und geseift. Bei Ätzungen auf direktziehenden Farbstoffen wird nach dem Dämpfen hingegen ohne Zusatz von Chromkali oder Kupfersulfat gesäuert und dann, ohne zu seifen, nur gewaschen.

Färbungen auf Baumwolle haltiger Kunstwolle. Zum Vordecken der Baumwolle mit Thiogenfarben arbeitet man am vorteilhaftesten auf einem Holz- oder Eisengefäß (Kupfer ist durchaus zu vermeiden), das mit einer Leviathanquetsche versehen ist. Diese ist so angeordnet, daß das gleich nach dem Herausheben des Materials abgequetschte Bad wieder in das Färbegefäß zurücklaufen kann. Zum Ansetzen des Bades braucht man für 1000 *l* Flotte

20 k Thiogenschwarz B 2 R flüssig pat.,
10 „ Schwefelnatrium (krist.),
10 „ Kristallbisulfit (Höchst),
8 „ Glaubersalz (krist.).

Man löst in 30 *l* Wasser 10 k Schwefelnatrium kochend auf und mischt 20 k Thiogenschwarz B 2 R flüssig hinzu; diese Lösung gibt man dann in das mit kaltem Wasser gefüllte Färbegefäß und darauf noch die Lösung von 10 k Kristallbisulfit und 8 k Glaubersalz. Das fertige Bad soll etwa 20° warm sein, eine dunkelgrüne Färbung haben und schwach alkalisch reagieren. Die dunkelgrüne Färbung sieht man am besten, wenn man einige Tropfen des Bades mittels einer Pipette in ein Glas Kondenswasser gibt; durch Zusatz von einigen Tropfen alkoholischer Phenolphthaleinlösung prüft man dann auf Alkali, und zwar muß das verdünnte grüne Bad dabei noch schmutzig violett werden. In das so angesetzte Bad wird mit dem Material eingegangen, dieses etwa 20 Minuten möglichst unter der Flotte langsam bewegt, dann herausgenommen und dabei gut abgequetscht, so daß nichts von der konzentrierten Flotte verloren geht. Das so vorgedeckte Material bleibt nun etwa $^1/_2$ Stunde an der Luft zur völligen Oxydation des Farbstoffes liegen, wird dann gut gespült und ist so zum Färben der Wolle fertig.

Alizaringelb KR. Druckvorschriften:

Gelb KR.

30 g Alizaringelb KR,
295 „ Wasser,
550 „ Stärke-Tragantverdickung,
25 „ Essigsäure 50 Proz.,
100 „ grünes Chromacetat 20° Bé.
1 k.

Blau SB.

60 g Alizarinblau SB,
330 „ Wasser,
550 „ Stärke-Tragantverdickung,
60 „ Chromacetat 20° Bé.
1 k.

Granat CR.

150 g Alizarinrot Nr. 1, Teig 20proz.,
140 „ Wasser,
550 „ Stärke-Tragantverdickung,
60 „ essigsaurer Kalk 18° Bé.,
100 „ Chromacetat 20° Bé.
1 k.

Olive KR.

8 g Alizaringelb KR,
332 „ Wasser,
550 „ Stärke-Tragantverdickung,
{ 1,4 „ Methylenblau DBB,
{ 50 „ Wasser,
{ 25 „ Essigsäure 50proz.,
35 „ grünes Chromacetat 20° Bé.
1 k.

Grau KR.

5 Teile Gelb KR,
14 „ Blau SB,
1 „ Granat CR, 1:6 coupiert.

Braun KR.

6 Teile Gelb KR,
4 „ Granat CR,
1 „ Blau SB.

Stärke-Tragantverdickung.

250 g Weizenstärke,
600 „ Wasser,
2100 „ Tragant 60:1000, gut verkochen.

Nach dem Drucken wird 1 Stunde ohne Druck gedämpft, hierauf in üblicher Weise gewaschen und bei 60° gedämpft.

Amidoschwarz 10 BO, 3 B und T sind leicht löslich und werden unter Zusatz von 20 Proz. Glaubersalz und 3 Proz. Schwefelsäure gefärbt, indem man bei 40 bis 50° eingeht, langsam zum Kochen treibt und 1 bis 1½ Stunde kocht. Bei schwerer durchfärbenden Waren empfiehlt es sich, unter Zusatz von 10 Proz. Glaubersalz und 3 Proz. Essigsäure das Färben zu beginnen und das Bad durch Nachgeben von 1 bis 2 Proz. Schwefelsäure zum Erschöpfen zu bringen. Zur Erzielung weißer Baumwolleffekte wird das Bad saurer gehalten. — Amidoschwarz 10 BO liefert lebhafte grünstichige Blauschwarz, Amidoschwarz 3 B ein dem Azosäureschwarz 3 BL extra bez. dem Blauholzschwarz in Farbton und Reinheit sehr nahe stehendes violettstichiges Blauschwarz, während Amidoschwarz T ein gedecktes Tiefschwarz liefert. Durch passende Kombination der drei in ihrem färberischen Verhalten gleichartigen Farbstoffe lassen sich daher alle gangbaren Schwarztöne mit Leichtigkeit

erhalten. Die Farbstoffe egalisieren gut und geben selbst auf Waren, die sonst leicht zum Spitzigfärben neigen, ruhige und glatte Färbungen. Die Färbungen reiben nicht ab. Baumwollene Effektfäden werden von Amidoschwarz T und 10 B O sehr wenig, von Amidoschwarz 3 B nicht angefärbt, so daß die Farbstoffe zum Färben von Stoffen mit weißen baumwollenen Effekten und Leisten zu empfehlen sind.

Kalle & Cp. Thioindigoscharlach R kann gleich dem älteren Thioindigorot B sowohl zum Färben von Wolle wie Baumwolle benutzt werden und gibt lebhafte gelbrote Färbungen, deren Echtheit derjenigen des Thioindigorot B entspricht. Ein Unterschied zeigt sich nur in der Waschechtheit der Baumwollfärbungen, die beim Thioindigoscharlach R merklich besser als beim Thioindigorot B ist. Wolle wird in der Hydrosulfit- oder Gärungsküpe gefärbt; die erzielten Nuancen stimmen ziemlich mit Alizarinrot auf Alaunbeize überein. Durch Zusätze von Kochsalz, Glaubersalz u. a., sowie auch Bisulfit, wird das Ausziehen der Küpen sehr begünstigt. — Für Baumwolle eignet sich die Anwendung der Hydrosulfit-, Eisenvitriol- oder Zinkstaubküpe. Das Ausziehen der Küpen wird auch bei Baumwolle durch Zusätze von Salzen, wie Kochsalz, Glaubersalz, Chlorcalcium, Bisulfit, begünstigt. — Der Farbstoff eignet sich auch für die Buntweberei, Färberei von Strickgarn, Vorhang- und Dekorationsstoffen. In hellen Tönen eignet es sich außerdem zusammen mit Thioindigorot B, Indigo und anderen Küpenfarbstoffen (Indanthrenfarbstoffen) zum Färben in einer Küpe.

Hydrosulfit-Stammküpe.

50 k	Thioindigoscharlach R werden mit
100 *l*	Wasser verrührt, darauf
12,5 „	Natronlauge 40° Bé. zugesetzt und allmählich
10 k	Hydrosulfitpulver eingerührt. Man erwärmt auf 55 bis 60°, bis die Reduktion vollendet, d. h. bis der Farbstoff mit gelblicher Farbe in Lösung gegangen ist; dann wird mit Wasser verdünnt auf
1000 *l*.	

Nach 12 Stunden wird die klare Küpe, soweit sie nicht direkt verwendet wird, zur Aufbewahrung in Korbflaschen oder in Fässer gefüllt. — Für die Hydrosulfit-Färbeküpe (1000 *l*) bringt man in die Färbeküpe 800 *l* Wasser von 20 bis 25° und, je nach der Tiefe der Färbungen, 20 bis 40 k Kochsalz, hierauf 100 bis 150 g Hydrosulfit-Pulver und 50 bis 75 cc Natronlauge 40° Bé., rührt um und fügt nach $^1/_2$ bis 1 Stunde die erforderlichen Mengen der Stammküpe hinzu. Dann rührt man leicht durch, läßt 1 bis 2 Stunden stehen und beginnt mit dem Färben. Für den laufenden Betrieb ergänzt man die Färbeküpe mit entsprechenden Mengen der Stammküpe. Von Zeit zu Zeit fügt man etwas Hydrosulfit und Natronlauge zu, um die Küpe in der richtigen Zusammensetzung zu erhalten. Zusätze von Kochsalz, Glaubersalz, Chlorcalcium bewirken ein schnelleres Aufziehen, ohne die Egalität zu beeinflussen.

Vitriol-Stammküpe.

50 k Thioindigoscharlach R Teig werden mit
200 *l* Wasser verrührt; hierauf fügt man
50 g Eisenvitriol in
200 *l* Wasser gelöst und
300 k einer 20proz. Kalkmilch, sowie
200 „ Wasser zu.
1000 *l*.

Man rührt, bis der Farbstoff mit gelblicher Farbe in Lösung gegangen ist, d. h. bis die Reduktion vollendet ist. — Für die Vitriol-Färbeküpe (1000 *l*) werden nach dem Aufrühren der fertigen Stammküpe 200 *l* in 800 *l* 20 bis 25° warmes Wasser eingerührt, welches vorher mit 20 bis 40 k Kochsalz versetzt wurde. Nachdem die Küpe sich abgesetzt hat, kann mit dem Färben begonnen werden. — Für das Färben heller Rosa müssen entsprechend schwächere Küpen angesetzt werden. Die Vitriolküpe wird durch Zusatz weiterer Mengen Stammküpe gespeist.

Sonstige Verfahren. Theorie der Färbung. Nach L. Vignon (Bull. Mulh. 1907, 82) wirken die Faserstoffe als chemisch aktive Moleküle. Tierische Faserstoffe haben saure und basische, Pflanzenstoffe nur schwach basische Eigenschaften. In wässerigen Lösungen von Schwefelsäure oder Barytwasser nehmen Tierfasern gewisse Mengen der Säure bez. Base auf, aus verdünnten Lösungen mehr als aus konz. Die elektrolytische Dissoziation, die Ionisation spielt auch bei der Färberei eine Rolle. Durch Verdünnung wird die Ionisation der Farbstoffe sehr gefördert, auch durch Erwärmung. (Vgl. Rev. mat. col. 1907, 33.)

Die Färbung tierischer Faserstoffe untersuchte W. Suida (Z. physiol. 1907, 174). Umfassende Versuche ergaben, daß alle einfachen, primären, aliphatischen Monaminsäuren Glykokoll, Alanin, Leucin, Asparinginsäure, Cystin, Asparagin) nicht im stande sind, mit den Farbstoffen schwer- oder unlösliche Verbindungen einzugehen und daß auch der Ersatz von an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatomen durch aromatische Gruppen (Phenylalanin, Tyrosin) und selbst durch eine Benzopyrolgruppe (Tryptophan) an dieser Tatsache nichts ändert. Auch der Ersatz eines Wasserstoffatoms der Aminogruppe in den einbasischen α-Monaminosäuren durch eine Methylgruppe (Sarkosin) oder die Umwandlung der methylierten Aminogruppe in eine methylierte Guanidylgruppe (Kreatin) bringt nicht die Eigenschaft hervor, Farbstoffe zu fällen. Nur das Argininnitrat, das Histidinchlorhydrat und die salzsaure Glutaminsäure zeigen ein abweichendes und sehr charakteristisches Verhalten. Setzt man zu einer Lösung von Argininnitrat eine Lösung von Kristallponceau hinzu, so bildet sich selbst nach längerem Stehen kein Niederschlag; fügt man jedoch noch Natriumacetat hinzu, so bilden sich nach einiger Zeit prächtige rote, goldglänzende Kristalle. Vermischt man aber eine Lösung von Argininnitrat mit einer Lösung von Kristallponceausäure oder setzt man zu dem erstgenannten Gemisch eine Spur

Salz- oder Essigsäure, so tritt die Bildung der schwer löslichen Kristallausscheidung fast momentan ein. Ebenso schön tritt die Bildung eines Niederschlags ein, wenn man an Stelle der Kristallponceausäure die Säure des Orange II verwendet; auch dieser Niederschlag ist in Wasser nur schwer löslich. — Ganz ähnliche Erscheinungen erhält man bei Verwendung von Histidinchlorhydrat; auch dieses wird direkt durch freie Farbsäuren bez. durch saure Farbstoffe bei Gegenwart von Säuren gefällt. Mit basischen Farbstoffen geben indes weder Argininnitrat noch Histidinchlorhydrat Fällungen, selbst nicht nach Zusatz von Natriumacetat. Merkwürdigerweise gibt die Lösung von Argininnitrat keinerlei Fällungen mit den Lösungen von β-Naphthol-6.8-disulfosäure (welche ja die eine Komponente des Kristallponceaus ist), von Naphthionsäure oder von Sulfanilsäure. Im Gegensatz hierzu vermag die Glutaminsäure in Form ihres salzsauren Salzes mit den meisten basischen Farbstoffen schwer- oder unlösliche Niederschläge zu bilden. Mit Phenylglycin, in bestimmten Verhältnissen zusammengebracht, geben basische Farbstoffe sofort Fällungen; das Phenylglycin ist auch im stande, Beizen unter der Voraussetzung zu fällen, daß hierbei Salze mit schwachen Säuren zur Verwendung kommen. Ein Zusatz von Phenylglycin zum Färbebad übte auf die Echtheit der Färbungen auf Schafwolle dahin Einfluß aus, daß die erzielten, mit Farbstoff gleichsam überladenen Wollproben an Wasser und noch leichter an sehr schwache Seifenlösung nahezu die ganze Farbe abgaben. Ähnlich wie das Phenylglycin verhält sich die Anthranilsäure den Farbstoffen gegenüber. — Bei der Prüfung des Verhaltens der basischen Farbstoffe und der Farbsäuren gegen Harnstoff und seine Abkömmlinge ergab sich, daß Harnstoff und die Ureide bez. Diureide keine farbstofffällenden Eigenschaften besitzen, daß indessen Biuret und Monophenylharnstoff basische Farbstoffe niederschlagen und zugleich mit Farbsäuren verschieden lösliche Verbindungen erzeugen. Ein besonders kräftiges Fällungsvermögen für Farbsäuren und Tannin kommt dem Guanidin zu. Dem Anilin sowie Paraamidophenol mangelt die Eigenschaft, mit Farbsäuren schwer- oder unlösliche Verbindungen einzugehen. — Von eiweißartigen Körpern wurden Elastin und Spongin im Vergleich mit Wolle, Fibroin (entschälter Seide), Fibrin Casein und Albumin in Bezug auf ihr Verhalten zu Farbstoffen untersucht und beobachtet, daß Elastin und Spongin nicht im stande sind, Farbstoffe zu binden, d. h. mit ihnen salzartige Verbindungen einzugehen. Man muß demnach diese zwei eiweißartige Substanzen als neutrale ansehen in dem Sinne, daß ihnen sowohl basenbindende als säurebindende, demnach salzbildende Gruppen fehlen. Der Seidenleim verhält sich dem Glutin ähnlich, obzwar beide Substanzen verschiedene Zusammensetzung zeigen. Eine farbstofffällende Kraft kommt ihm nicht zu, da er bekanntlich ein geschätztes Zusatzmittel zum Färbebad beim Färben von Seide ist. Weitere Versuche über gleichzeitiges Färben von Wolle und Seide mit Farbsäure, farbsauren Natronsalzen, Farbbasen, salzsauren Farbbasen und Beizenfarbstoffen bestätigten, daß

die Seide viel mehr saurer Natur als die Wolle ist und sich also die Seide stets der mehr basischen, die Wolle dagegen der mehr sauren Farbstoffe bemächtigt. — Ein weiterer Versuch, Seide, Wolle gleichzeitig mit in Baumwollbeutelchen befindlichem Fibrin, Casein, Elastin, Spongin in einem Bade mit mehreren Farbstoffen zu färben, ergab, daß außer Elastin und Spongin, welche schlecht angefärbt erschienen, die anderen Eiweißkörper in sehr verschiedenen Tönen angefärbt waren. — Daraus folgt, daß die Färbung der tierischen Fasern durch Salzbildung zwischen der Faser und dem Farbstoff zu stande kommt.

Nach Angabe des Ref. d. Chemzg. (1907, 150) steht diese Theorie zum Teil im Widerspruch mit der Praxis. Jeder Wollfärber ist überzeugt, daß die Wolle beim Kochen in Gegenwart kleiner Mengen Säure weniger leidet als beim Kochen im reinen Wasser. Die Unechtheit, die durch das Abspalten und Auskochen von Farbstoff fällenden Substanzen hervorgerufen werden soll, ist im allgemeinen sehr gering und ist von der Natur des Farbstoffs abhängig. Sie nimmt aber beim Arbeiten in stehender Flotte nicht zu, wie es nach vorstehenden Ausführungen der Fall sein müßte, da die fällenden Stoffe darin sich anhäufen müßten. Das Färben in stehender Flotte ist sogar in der Wollstückfärberei sehr beliebt, weil die Farben dadurch sehr gut und egal ausfallen. Zur guten, echten Fixierung der Säurefarbstoffe ist es auch erfahrungsgemäß wichtig, daß das Kochen genügend lange fortgesetzt wird, etwa $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde nach Erschöpfung des Bades. Von besonderem Interesse in vorstehender Untersuchung ist die Angabe, daß Guanidyl- und Imidazolgruppen der Fasern die Farbsäuren binden.

Theorie des Färbens. Nach H. Freundlich und G. Losev (Z. physik. 59, 284) erfolgt die Verteilung von Kristallviolett, Kristallponceau, Neufuchsin und Patentblau zwischen Kohle, bez. Wolle, Seide und Baumwolle einerseits, einer wässerigen Lösung anderseits nach den gleichen Gesetzen, und zwar ist im wesentlichen die Adsorptionsisotherme $\lambda = \frac{v}{m} \ln \frac{a}{a - x} = \alpha \left(\frac{a}{v}\right)^{\frac{1}{n}}$ gültig (v = Vol. der Lösung, m = Menge des Adsorbens, a = Menge des gelösten adsorbierbaren Stoffes, x = Menge, die davon adsorbiert wird, α und $\frac{1}{n}$ = Konstanten). Bei basischen Farbstoffen tritt durch die Kohle eine Spaltung des Farbsalzes in Base und Säure auf; die Säure bleibt quantitativ als solche in der Lösung, die Base an den Fasern. Von den Fasern gilt dasselbe. Die an der Kohlenoberfläche befindliche Farbbase des Kristallvioletts sieht braunviolett glänzend, die des Neufuchsins grünlich aus; erstere löst sich (in Wasser unlöslich) in Säuren, Alkoholen, Pyridin u. s. w. mit blauvioletter, letztere mit roter Farbe. Der von Baeyer als polymere Iminbase beschriebene Stoff (erhalten beim Behandeln von Fuchsin in der Kälte mit Natronlauge) ähnelt dem an der Kohle absorbierten. Amorphe Polymerisationsprodukte der Farbbase werden adsorbiert und bilden mit der Kohle bez. den Fasern Kolloidkomplexe. Bei den sauren

Farbstoffen Patentblau und Orange IV tritt keine Spaltung des Farbsalzes durch die Kohle ein.

Färbetheorie. Nach Versuchen von Pelet und L. Grand (Chemzg. 1907, 803) fixieren Mineralstoffe, wie Siliciumoxyd, Aluminiumoxyd u. s. w., basische Farbstoffe (Methylenblau) ebenso wie Gewebefasern. Die OH-Gruppe besitzt dabei nicht den Einfluß, den Suida ihr zuschreibt, da das Silicium und die geglühten Silikate Methylenblau in gleicher Weise fixieren. Tierkohle fixiert Methylenblau (basischer Farbstoff) und kristallisiertes Ponceau (Säurefarbstoff) genau wie Gewebe, wodurch die Schlußfolgerungen von Freundlich und Losev bewiesen werden. Die Berechnung des Wertes 1:p bestätigt, daß 1:p mit der Erhöhung der Temperatur schwankt und steigt. Daraus geht hervor, daß die Ergebnisse der volumetrischen Methode der Bestimmung des kristallisierten Ponceaus durch Methylenblau mit den nach dem spektrophotometrischen Verfahren erhaltenen völlig übereinstimmen. — Weitere Versuche ergaben, daß die Adsorption von Methylenblau durch Na_2SO_4 beschleunigt wurde, noch stärker durch Na_2HPO_4, während durch $BaCl_2$ und $PtCl_4$ eine Verzögerung hervorgerufen wurde; im Gegensatz dazu fand bei der Fixierung von kristallisiertem Ponceau durch Wolle und Kohle mittels $PtCl_4$ eine Beschleunigung, mittels Na_2SO_4 eine Verzögerung und durch Na_2HPO_4 eine vollkommene Verhinderung der Reaktion statt. Hieraus geht hervor, daß der Färbevorgang eine Ausfällung von Kolloiden auf der Faser oder dem Absorbens darstellt. — Die Fällung des Methylenblaus, eines positiven Kolloides, wird durch Zugabe von zweiwertigen negativen (SO_4) und ebenso durch dreiwertige negative Ionen (PO_4) beschleunigt. Dagegen verzögern Ionen (Ba zweiwertig und Pt vierwertig) mit gleichem Vorzeichen die Adsorption, und zwar um so mehr, je größer ihre Wertigkeit ist. Beim kristallisierten Ponceau, als negatives Kolloid betrachtet, wird die Fällung auf der Faser durch die Ionen mit demselben Zeichen (SO_4 zweiwertig und besonders PO_4 vierwertig) verzögert, durch Ionen desselben Vorzeichens aber beschleunigt.

Das Verhalten von Kieselsäure und Silikaten gegen Farbstofflösungen bespricht W. Suida (Z. Farben. 1907, 365); er ist mit den Angaben von Pelet und Grand nicht einverstanden.

Das erhöhte Anfärben der mercerisierten Baumwolle untersuchte M. Minajeff (Z. Farben. 1907, 309 u. 345). Darnach ist die Baumwollfaser nicht nur von der Klotzlösung leicht durchdringbar, sie läßt sie auch durch sich durch in Mengen, die der Konzentration der Klotzlösung direkt proportional sind. Es ist auch anzunehmen, daß diese Erscheinung von der Diffusionsgeschwindigkeit nicht abhängig ist. — Das Färbungsbild der Faser mit Paranitranilinrot ist im allgemeinen wesentlich dem Färbungsbild bei substantiven Farbstoffen gleich (über das Färben mit substantiven Farbstoffen wird später berichtet). Die Klotzung mit der alkalischen Naphthollösung

nähert nichtmercerisierte Fasern in ihren Eigenschaften den mercerisierten. Je mehr sich die mercerisierte Faser in ihren Eigenschaften von der nichtmercerisierten unterscheidet, um so mehr Farbstoff (eigentlich β-Naphthol) absorbiert sie. — Die Baumwollfaser, die selbst kolloidal ist, ist für kolloidale Lösungen der substantiven Farbstoffe durchdringbar. Die Färbung der Faser ist gleichmäßig und homogen; die Cuticula ist stets intensiver gefärbt als die Zellwand. Die mercerisierten Fasern sind intensiver gefärbt als die nichtmercerisierten. Die Baumwollfaser ist auch für kolloidale Tanninlösungen durchdringbar. Die tannierte und mit der Brechweinsteinlösung bearbeitete Baumwollfaser ist für die Lösungen der basischen Farbstoffe ebenfalls durchdringbar. Die erhöhte Absorptionsfähigkeit der mercerisierten Fasern wird durch das quantitative Verhältnis 100:140 wiedergegeben und ist deutlich sichtbar bei mikroskopischer Betrachtung und Vergleichung mit der Färbung der nichtmercerisierten Fasern. — Die Baumwollfaser ist auch durchdringbar für kolloidale Lösungen von Indigweiß. Indigblau verteilt sich in der Substanz der Faser gleichmäßig, ohne Strukturzerstörung derselben.

Den Einfluß der Färbereiprozesse auf die Längenkontraktion des Seidenfadens untersuchte P. Heermann (Färbz. 1907, 113). Darnach finden Längenkontraktionen bei den Färbe- und Erschwerungsprozessen statt, und zwar bei einer Erschwerung von 150 Proz. bis über 4 Proz. hinaus. Diese Kontraktionen sind nicht proportional zu der Chargenhöhe, sondern außerordentlich differierend, je nach der Behandlung, welche die Seide durchgemacht hat. Das Entbasten der Organzin-Seide bringt eine Kontraktion von etwa $^3/_4$ Proz. mit sich. — Die rein metallischen und mineralischen Beizen und Erschwerungen, wie Eisen, Zinn, Tonerde, Chrom, sowie Zinnphosphat, und die Überführung des Eisenoxydes in Berliner Blau verschieben die Fadenlänge des entbasteten Fadens kaum oder gar nicht. Die Chlorzinnbehandlung der entbasteten Seide wirkt auf Fadenlänge ebenso ein, wie die Behandlung der Rohseide mit nachträglicher Entbastung. Die Behandlung der Seide mit Gerbstoffen bringt keine Schrumpfung des Fadens mit sich. Bei der üblichen Couleur-Erschwerung geht eine zunehmende Fadenkontraktion mit der Höhe der Charge Hand in Hand. Bei eisenfreiem, zinnerschwertem Schwarz findet kein so starkes Einlaufen der Seide statt, wie bei eisen- und zinnhaltigem Schwarz. Die größte Kontraktion findet da statt, wo die verschiedenartigsten Erschwerungsarbeiten miteinander kombiniert werden, besonders bei Seiden, die nach dem Berliner Blau-Prozeß mit Zinnphosphat überchargiert werden. Es hat demnach den Anschein, daß die Seide zuerst beim Entbasten eine gewisse Schrumpfung erleidet, bei weiterer mineralischer Erschwerung sich nicht oder kaum verschiebt und schließlich erst bei weiterer Anhäufung volumenerweiternder Substanzen eine merkliche Kontraktion stattfindet, und zwar um so ausgesprochener, je verschiedenartiger die aufeinander folgenden Prozesse sind.

Die verschiedenen Schwarzfärbeverfahren auf Kammzug und ihre Einwirkung auf die Wollfaser bespricht C. Seyferth (Färbz. 1907, 84 u. 98). — Kapff (das. S. 130) ist nicht damit einverstanden; auch K. Lengfeld (das. S. 133) hält die Ausführungen für nicht zutreffend. — C. Seyferth (das. S. 185) verteidigt seine Angaben.

Die Faserschwächung beim Färben der Baumwollstückware mit Schwefelschwarz ist nach E. Jentsch (Färbz. 1907, 337) auf die Bildung freier Schwefelsäure zurückzuführen. Um diese zu vermeiden, soll man auf gewöhnlichem Jigger färben, und die gesenkten rohen Stücke durch Abkochen einige Stunden unter Druck oder durch zwölfstündiges Einweichen in Wasser von 40° entschlichten. Dann wird gewaschen, ausgebreitet, ausgepreßt und aufgewickelt und wenn nötig mercerisiert, gut abgesäuert und gespült. Der Jigger wird bestellt für Tiefschwarz (15 Stück Mousselin, breit 120 cm, lang 52 cm, Gesamtgewicht 45 k) mit 550 *l* Wasser und 3 k calcinierter Soda. — 7,0 k Katigenschwarz SW und 6,5 k Schwefelnatrium werden mit 40 bis 50 *l* kochender Flotte aus dem Jigger im kleineren Geschirr gut verrührt, bis vollständige Lösung erfolgt ist, dann in den Jigger gegeben, worauf man gut durchkochen läßt. Hierauf giebt man noch 15 k calciniertes Glaubersalz zu, stellt den Dampf ab und geht nach Abschöpfen des Schaumes mit der Ware ein. An jedem Ende derselben muß ein 4 bis 5 m langer Vorläufer genäht sein, andernfalls werden die Enden der Stücke bedeutend dunkler und bronzig. Nach fünfmaligem Passieren der Flotte ist das Schwarz tief genug. Auf einem bereitstehenden Jigger läßt man die Ware, wenn möglich, nachdem sie ausgequetscht ist, sofort durch Wasser laufen. Nach jeder Passage wird der Jigger mit frischem Wasser gefüllt. Während des Durchlaufens der Ware läßt man beständig Wasser zulaufen. Mit dem 5. Durchzuge ist das Spülen vollendet. Man gibt noch ein Bad bei 50° mit 0,5 k Monopolseife oder 2 *l* Türkischrotöl für 100 *l*, läßt die Ware zweimal durchziehen, drückt dann gut aus und trocknet oder appretiert sofort auf der Spannrahmenmaschine. Die Türkischrotölpassage entfernt die bronzigen Stellen von der Ware, führt rötliches Schwarz in ein schönes Tiefschwarz über und verhindert bei übermäßig heißem Kalandern, wie solches bei der Silkfinishappretur wohl vorkommt, die Bildung freier Schwefelsäure, die eine Schwächung der Baumwollfaser hervorruft. Die Angaben beziehen sich auf das erste Bad für mercerisierte Ware. Für das zweite und die folgenden Bäder genügen die Hälfte Schwefelnatrium und Farbstoff und der vierte Teil Soda und Glaubersalz. Nicht mercerisierte Ware benötigt $^1/_3$ mehr an Farbstoff. So gefärbtes Schwarz besitzt vorzügliche Echtheitseigenschaften und ist in der Nuance ebenso schön wie Oxydationsschwarz.

Salpetrigsäurehaltiges Wasser für Färbereien. Ist man nach E. Ristenpart (Z. Farben. 1907, 94) genötigt, in sauren Bädern arbeiten zu müssen, so kann die salpetrige Säure freie Amidgruppen dieser Faser diazotieren, wobei gelb bis braun gefärbte Produkte

entstehen können. Das gebildete Diazofibrinsulfat ist beispielsweise eine sehr unbeständige Verbindung, die sich unter der Einwirkung von Licht und Wärme unter Zerfall in die entsprechende bräunliche Phenolverbindung des Fibroins, ferner Stickstoff und Schwefelsäure zersetzt. Zur Prüfung der Empfindlichkeit der Reaktion wurden in je 2 *l* eines nitritfreien Wassers verschiedene Mengen Natriumnitrit gesetzt, in einer Stufenfolge, die einem Gehalte von $^1/_{16}$, $^1/_8$, $^1/_4$, $^1/_2$, 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128 mg N_2O_3 im Liter entsprach. Dann wurden je 2 cc konz. Schwefelsäure zugesetzt und Fitzen von je 5 g blauweiß gefärbter Seide in die so erhaltenen Flotten hineingebracht. Zur Zersetzung des gebildeten Diazofibroins wurde die Temperatur bis 90° gesteigert und $^1/_2$ Stunde darauf erhalten. Dabei zerfiel die goldgelbe Diazoverbindung in die catechubraune Phenolverbindung. Es ergab sich so eine Skala von Färbungen, ein sogen. Farbschatten von Weiß über Creme, Orange nach Braun. Die Fitzen wurden dann gewaschen und getrocknet. Bei Gehalten unter 1 mg N_2O_3 im Liter läßt die Sichtbarkeit der Färbung für ein ungeübtes Auge zu wünschen übrig. Um so geringe Mengen von salpetriger Säure noch nachweisen zu können, empfiehlt es sich, den Fitzen nicht umzuziehen; der außerhalb der Flotte verweilende Teil behält unverändert die reine weiße Farbe, und die creme gefärbte Zone des benetzten Teiles tritt schärfer hervor. Immerhin muß zugegeben werden, daß ein Gehalt unter 0,5 mg N_2O_3 im Liter nicht mehr scharf nachgewiesen werden kann. Einem abnorm hohen Eisengehalt, der seinerseits eine Gelbfärbung hervorrufen könnte, wird durch Zusatz von 1 g Oxalsäure im Liter entgegengewirkt. Salpetersäure, die ständige Begleiterin der salpetrigen Säure, ist ohne Belang. Für die Entstehung der salpetrigen Säure im Wasser hatten das bei der Wasserreinigung übliche Filtermaterial der Holzwolle als Trägerin von Bakterien die Hauptrolle. Zur Beseitigung der Bedingungen, die eine solche Anhäufung von salpetriger Säure bewirken könnten, ist in Vorschlag gebracht, Ersatz der Holzwolle in den Reinigern durch Kies, möglichst ausgedehnte Berührung des Wassers mit Luft und Entgegenwirkung der Reduktion durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd.

Verwendung von Türkischrotölen und Seifen aus verschiedenen Fetten für die Färberei von Paranilinrot. Nach den in Tabellen zusammengestellten Versuchen von F. Erban und A. Mebus (Färbz. 1907, 225; Z. Farben. 1907, 315) läßt das Ricinusöl die größte Variationsfreiheit bezüglich der Behandlung und Färbemethode zu. Die besten Resultate ergeben nicht zu hoch sulfurierte Rotöle, sowie auch die Ricinusseifen und die in ihrem Verhalten dazwischen liegenden Monopolseifen. Je nach Bedarf kann man sowohl im schwach essigsauren als auch im durch Kalkmilch alkalischen Bade färben und den Lack durch Dämpfen oder Wasseravivage entwickeln. — Rüböl gibt als Neurot mit Kalkwasser und Wasseravivage, als Wesserlinger Rot mit essigsaurem Kalk und Dämpfen bessere Resultate, doch sind die besten Farben bei weitem nicht so rein wie die analogen mit Ricinusöl. —

Cocospräparate liefern ziemlich lebhafte, allerdings stark gelbstichige Farben, die jedoch mit Ausnahme der auf Cocos-Seifengrund gefärbten leicht wolkig und unegal werden. Die Wesserlinger Beize ist nur durch Zusatz von essigsaurem Kalk und folgendes Dämpfen anwendbar, indem der Lack in der Wasseravivage sowohl beim Färben mit Kalkwasser als auch mit essigsaurem Kalk stark herabgerissen wird. Relativ am besten verhalten sich noch die mit Hilfe von Cocos-Seifen hergestellten Farben bezüglich Egalität und Echtheit. Für gemischte Altrotfärbungen dürften Cocospräparate überhaupt ausgeschlossen sein. — Fischtran liefert als Neurot mit Kalkwasser und Wasseravivage bessere und egalere Färbungen als mit essigsaurem Kalk und folgendem Dämpfen, während er als Wesserlinger Rot überhaupt nur nach letzterem Verfahren halbwegs brauchbare Färbungen gibt, dagegen mit Kalkwasser und Wasseravivage stark herabgerissen wird. Die mit Tran hergestellten Farben haben alle einen starken Stich ins Ziegelrot, und auch der Trangeruch haftet ihnen hartnäckig an. Es wird also nur in besonderen Fällen möglich sein, die Ricinuspräparate durch solche aus anderen Ölen oder Fetten zu ersetzen.

Das Waschmittel „Ding an sich“ von Königswarter & Ebell besteht nach W. Zänker und F. Eppendahl (Färbz. 1907, 82 u. 171) aus Natriumsuperoxyd und Seifenpulver.

Die Anwendung der Hydrosulfite in Bleicherei, Färberei und Druckerei bespricht ausführlich B. Wuth (Z. Farben. 1907, 381). Darnach erstreckt sich die Verwendung des Hydrosulfits auf fast alle Farbstoffgruppen, die für den Zeugdruck in Betracht kommen; für Indigo und Schwefelfarben im direkten Druck und für Eisfarben, für basische und direktziehende Farbstoffe im Ätzdruck.

Wasserfreies Chlorzinn. Nach P. Heermann (Färbz. 1907, 34) liegen die Vorteile bei der Verwendung des wasserfreien Chlorzinns in der Reinheit der Ware und in der Konzentration.

Zur Fixierung von Chromoxyd auf Baumwolle pflatscht Richard und Santorini (Bull. Mulh. 1906, 296) am Foulard zweimal, ohne zwischen den beiden Passagen zu trocknen, mit folgender Lösung:

200 g	Natriumbichromat
200 cc	Wasser
400 g	Natriumbisulfit 36°
160 „	Formaldehyd
1000	

und trocknet an der Hotflue oder in der Hänge. Nach dem Trocknen bewirkt man die Reduktion von Bichromat und die Fixierung von Chromoxyd durch eine Passage durch den Mather-Platt während 3 bis 4 Minuten und degummiert dann in Natronlauge von 3° Bé. bei 80°. Es ist notwendig, den Stoff etwa 10 Minuten mit der heißen Natronlauge imprägniert zu belassen; es empfiehlt sich daher, das Degummieren durch

2 oder 4 Passagen durch den Jigger zu bewirken. Man wäscht zum Schluß und seift (vgl. Z. Farben. 1907, 226).

Den Einfluß der Halogen-, Wasserstoff- und Sauerstoffsäuren auf die Anilinschwarzbildung beim Oxydieren und Dämpfen untersuchten F. Erban und A. Mebus (Färbz. 1907, 50 u. 66). Darnach ist ein Ersatz der Chlorate als Oxydationsmittel durch Bromate oder Jodate zur Erzeugung von Anilinschwarz wegen des ganz abweichenden Verlaufes der Oxydation unter Bildung von braunen, chinonartigen Körpern gänzlich ausgeschlossen; außer den bisher bekannten und angewendeten Säuren gibt nur noch der Bromwasserstoff innerhalb gewisser Grenzen Anilinschwarz, während bei Jodwasserstoff überhaupt keine Schwarzbildung mehr stattfindet. Rhodanverbindungen sind bekanntlich gute Reserven unter Anilinschwarz und wenn auch ein Patent von Grawitz die Verwendung von rhodanwasserstoffsaurem Anilin zur Erzeugung von Anilinschwarz beansprucht, so zweifelt doch kein Kolorist an der Unbrauchbarkeit derselben für die Schwarzbildung. Cyananilin wird schon wegen der Vergiftungsgefahr nicht in Betracht kommen, dürfte aber gleichfalls in die Kategorie der Reserven zu rangieren sein.

Katigenfarbstoffe zum Färben von tierischen Fasern bespricht ausführlich G. Rudolph (Färbz. 1907, 163 u. 180). Z. B. sind folgende Zusätze auf 1 *l* Flotte berechnet, Flottenverhältnis 1:20 bis 1:30.

		I. Bad	II. Bad	III. Bad
Katigenschwarz T3B	g	10	5	3
„ TW extra . .	„	4	2	1
Schwefelnatrium krist.	„	14	7	4
Kochsalz	„	40	10	8
Saures milchs. Natron	cc	28	14	8
Türkischrotöl	„	1	0,4	0,3
Leim	g	0,3	0,2	0,2

Man löst den Katigenfarbstoff wie üblich mit Schwefelnatrium auf, setzt die Lösung der kochendheißen Flotte zu, gibt das Kochsalz nach, dann langsam unter fortwährendem Umrühren das saure milchsaure Natron und zum Schluß Türkischrotöl und Leim. — Je nach Tiefe der Nuance kann man beim Ansatzbad von Katigenschwarz T3B, welches das schönste Schwarz auf Seide gibt, auch 12 bis 14 g zusetzen müssen und an Stelle von TW extra, das besonders zum Dunkeln der Baumwolle dient, die Marke WR extra verwenden. Letztere Marke ist da zu empfehlen, wo eine vollere, etwas rotstichigere Baumwolle erwünscht ist. — Auf dem Jigger kann man alle Stückwaren färben. Man muß möglichst einen Unterflottenjigger benutzen, d. h. einen solchen, bei dem die Walzen, auf die sich die Ware abwechselnd aufrollt, halb in der Flotte laufen. Durch dieses Färben unter der Flotte wird die Bronzebildung vermieden. Man färbt bei 80 bis 90°, quetscht ab und geht dann sofort in das Spülbad. Um eine rationelle Arbeit durchführen zu können, wird es am besten sein, einige Jigger so zu stellen, daß die

Ware aus dem Farbbottich sofort in das Spül- und eventuell Chromierungsbad laufen kann. Man spült zuerst in einem handwarmen Bade, dem man auf 1 *l* Flotte zweckmäßig 1 cc Türkischrotöl und mitunter 1 g Schwefelnatrium krist. zugibt, hierauf gründlich in kaltem Wasser. Dann säuert man mit Essigsäure gut ab, damit jedes Alkali vollständig entfernt wird, und behandelt mit 1 bis 2 Proz. Chromkali und 1,5 bis 3 Proz. Essigsäure 20 bis 30 Minuten bei 40 bis 80° nach. Darüber, ob eine Nachbehandlung nötig ist, entscheidet die Nuance. Die Nachchromierung hat nämlich erstens den Zweck, daß die Oxydation des Schwarz, also die Endnuance, sofort erreicht wird, zweitens ist sie nötig, wenn mit Blauholz übersetzt werden soll. Durch das Chromieren wird die Nuance allemal tiefer und etwas röter, durch Blauholz und eventuell Methylenblau, die in handheißem Seifenbad aufgesetzt werden, wieder blauer; also es verschwindet etwas von dem rötlichen Ton, der durch Chromkali entstanden ist.

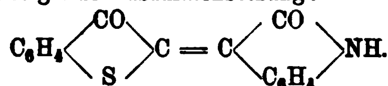
Das Färben halbwollener Stückware. C. M. Whittaker (M. Textil. 1907, 149) beschreibt folgende Verfahren: 1. Färben der Wolle und Baumwolle in losem Zustande oder im Garn; 2. Färben der Wolle in einem und der Baumwolle in einem zweiten Bade im fertiggewebten Stück; 3. Anfärben der Baumwollkette mit Farbstoffen, die das Überfärben des Wollschusses im fertiggewebten Stücke aushalten; 4. die Einbadfärbemethode mit Hilfe einer Kombination von sauren Woll- und substantiven Baumwoll-Farbstoffen. — Von diesen 4 Methoden gestatten 1 und 3 die Herstellung der echtesten Farben, was strenge Anforderungen an Lichtechtheit, Waschechtheit und Gebrauch betrifft. Nach Methode 2 kann man die klarsten Färbungen erreichen, und sie ist die beste für Effektstoffe. Methode 4 hingegen gibt die am wenigsten echten Farben, führt aber am schnellsten zum Ziel und kommt am billigsten zu stehen.

Technisches Oxydationsschwarz. Nach Versuchen von E. Böttiger und G. Petzold (Färb. 1907, 8) enthält das fertige, d. h. geseifte, technische Oxydationsschwarz Chrom als Chromoxyd, zeigt schwachen Basencharakter und vermag Metalloxyde, wie Kupfer-, Aluminium-, Eisen-, Zink- und Calciumoxyd, aufzunehmen. Seine Bildung vollzieht sich in drei Phasen: a) Oxydation des Anilin zu Emeraldin; b) Kondensation von Emeraldin, Anilinsalz, Bichromat und Mineralsäure, sowie gleichzeitige Oxydation zu dem eigentlichen Oxydationsschwarz; c) Überlagerung von Anilinfärbeschwarz (Einbadschwarz) über das reine Oxydationsschwarz.

Die Diazotierung des Paranitranilins als Sulfat untersuchten F. Erban und A. Mebus (Chemzg. 1907, 663).

Die Verwendung von Indanthrenfarben bespricht F. Erban (Färbz. 1907, 377). Für das Färben von Stückware mit Indanthrenfarben wird einerseits der Unterflotten-Jigger, andererseits auch die Benutzung der Tauchküpe (wobei man mit der am Sternreifen aufgespannten Ware trocken in die 70° warme Küpe eingehen und hierauf noch am Reifen spülen soll) empfohlen.

Der Thioindigoscharlach R besitzt nach R. Wirther (Färbz. 1907, 161) folgende Zusammensetzung:



Auf Wolle wird der Farbstoff in der Hydrosulfit- oder Gärungsküpe gefärbt; die erzielten Färbungen stimmen ziemlich mit Alizarinrot auf Alaunbeize überein. Die Färbungen sind reibechter als die mit Indigo erhaltenen. Baumwolle wird in der Hydrosulfit-, Eisenvitriol- oder Zinkstaubküpe gefärbt. Man erzielt sowohl in hellen als auch in dunklen Tönen leicht egale Färbungen. Das Ausziehen der Küpen wird durch Zusätze von Salzen, wie Kochsalz, Glaubersalz u. dgl. sehr begünstigt. Thioindigoscharlach läßt sich mit Thioindigorot B, Indigo und anderen Küpenfarbstoffen (Indanthrenfarben) zusammen in einer Küpe färben; diese Anwendungsweise ist namentlich für helle Färbungen zu empfehlen, während für dunkle Töne das Färben auf getrennten Küpen vorzuziehen ist. — Für Seide, Kunstseide und gemischte Gewebe (vornehmlich Gloria) läßt sich Thioindigoscharlach ebenfalls vorteilhaft verwenden; das Färben erfolgt am besten in der Hydrosulfitküpe. Die Herstellung der Küpen geschieht in ähnlicher Weise wie bei Thioindigorot B; das Färben aus dem Schwefelnatriumbade, welches bei Thioindigorot B sowohl auf Baumwolle als Wolle gute Resultate gibt, ist für Thioindigoscharlach nicht zu empfehlen. Auch für den Druck ist der Thioindigoscharlach R ähnlich wie das Thioindigo B geeignet.

Die Militärtuchfärberei wird besprochen (D. Wollen. 1907, 166). Das jetzt vorgeschriebene hellere Blau des Infanterierocktuches ist zwar etwas schwieriger als das dunkle zu färben, dafür gewährt aber das Arbeiten in der Hydrosulfitküpe und die Einführung der lebhaft rotstichigen Indigomarke M. L. B./R (Höchst) als Nuancierungsmittel ausgleichende Erleichterung. Auch die Herstellung der Färbungen zu dem blaumelierten Hosentuch bietet keine Schwierigkeiten. Neuerdings wird seitens der Depots vielfach eine etwas mehr blaustichige Nuance verlangt, welche sich nicht allein durch Änderung des Melierperls erreichen läßt, sondern die Verwendung eines mehr blaustichigen Schwarz, z. B. Säurealizarinschwarz SET oder Anthracenchromschwarz PFB extra, verlangt. Auch das bisher gebräuchliche Anthracenchromschwarz F gibt das gewünschte volle Blauschwarz mit schönem Schein, wenn man beim Nachchromieren neben der erforderlichen Menge Bichromat noch 1,5 bis 1,8 Proz. Kupfervitriol mitverwendet. Zu Melierperl dürfen nur Alizarinfarben gebraucht werden, wie Anthracenblau WR und WG (B. A. S. F.), Alizarincyanin WRR und NS (Bayer) oder Anthracenblau C (Casella). Die Einführung des hellgrauen Mantels bildete den Anfang einer diffizileren Fabrikationsmethode. Schon das Treffen der aus etwa $^1/_3$ Dunkelblau und $^2/_3$ Weiß erzeugten Melange ist schwierig. Auch wird das Weiß leicht angeschmutzt, wenn das Blau abreibt. Dieses wird daher

am besten auf sorgfältig gewaschene Wolle in der Hydrosulfitküpe oder in einer gut geführten, nicht zu alten Waidküpe gefärbt.

Die Färberei der Militärtuche bespricht ausführlich L. Lehmann (Färbz. 1907, 193). Als Beispiel möge angeführt werden, daß die Farbe des preußischen Militärhosentuchs (bei allen Truppengattungen gleich, auch als Armeehosentuch bezeichnet) war bis Mitte der 60er Jahre des vorigen Jahrhunderts Schwarz mit etwa 1 Proz. weißer Wolle gemischt; schon 1867 wurde probeweise das dunkelblaumelierte Tuch, getragen, das sich im Kriege 1870/71 sehr gut bewährte und bis auf den heutigen Tag beibehalten worden ist. Das dunkelblaumelierte Hosentuch, früher eine Mischung aus $^2/_3$ blauholzschwarzer und $^1/_3$ indigoblauer Wolle, besteht heute aus etwa 80 Proz. Schwarz und etwa 20 Proz. Blau. Im Jahre 1887 brachte die B. A. & S. F. das außerordentlich walk-, säure- und lichtechte Alizarinschwarz auf den Markt, in welchem dem Blauholz bald eine scharfe Konkurrenz erwachsen sollte; 1889 folgten die Farbenfabriken vorm. Bayer & Cp. mit Diamantschwarz. Bei der überlegenen Echtheit dieser Farbstoffe gegenüber Blauholz trat ihr höherer Einstandspreis in den Hintergrund, die Tragversuche mit Alizarinschwarz bez. Diamantschwarz gefärbter Tuche zeigten so große Vorteile gegenüber der alten Färbermethode, daß die preußische Militärverwaltung 1894 die Anwendung der genannten Farbstoffe gestattete, als Übergangsperiode zunächst neben Blauholz, welches aber 1897 definitiv ausgeschaltet wurde. Für die blaue Melierwolle, bisher ausschließlich Indigo, waren bei den Proben, gleichwie bei den Rocktuchen, die blauen Alizarinfarben (Alizarinblau, Anthracenblau, Alizarincyanin) in Anwendung gekommen; das günstige Verhalten dieser Farbstoffe bei den Tragversuchen hatte zur Folge, daß sie für die dunkelblaumelierten Tuche mit dem Indigo in freie Konkurrenz treten konnten. Die Prüfung der Tuche geschah nunmehr durch Behandlung mit Salzsäure, welche die Farbe der nach neuer Methode hergestellten Stoffe wenig verändert, während sich Blauholz, bekanntlich sehr empfindlich gegen Säuren, leicht schon durch Rotfärbung in der Kälte erkennen läßt. Im Laufe der Jahre kamen zum Alizarinschwarz und Diamantschwarz noch weitere Produkte von ähnlichen Echtheitseigenschaften hinzu, wie Anthracenchromschwarz (Casella), Säurealizarinschwarz (Höchst), Palatinchromchwarz (B. A. & S. F.). Gleichfalls von der Militärverwaltung zugelassen, traten sie mit den erstgenannten schwarzen Farbstoffen in den Wettbewerb. Dank der Vielseitigkeit der Nuancen, noch vergrößert durch die Auswahl von blauschwarzen bis tiefschwarzen Marken der einzelnen Produkte, hat der Färber es in Hand, jeden gewünschten Schwarzton herzustellen; die Echtheit der Färbung gibt Gewähr dafür, daß sie im Laufe der Fabrikation der Tuche allen Operationen standhält und das gewünschte Bild der Melange mit Sicherheit erreicht wird. Die gegenwärtige Situation ist einer mehr blaustichigen Schwarzmelange günstig, während früher ein bräunlicher Ton vorgezogen wurde; durch Wahl einer blaustichigen Schwarz-Marke kann der Färber dieser Forde-

rung leicht gerecht werden. Geeignete Marken sind Palatinchromschwarz F und S (B. A. & S. F.) (Alizarinschwarz WR und WX extra B. A. & S. F. geben mehr rötliches Schwarz), Diamantschwarz F (Bayer), Anthracenchromschwarz F und PFB extra (Casella), Säurealizarinschwarz SE und SET (Höchst); wohl allgemein färbt man jetzt nach der Einbadmethode, welche auch, abgesehen von ihren sonstigen Vorteilen, für die genannten Farbstoffe geeigneter ist als die Vorbeize. Das Melierblau muß nach Vorschrift der Militärverwaltung zur Zeit mit Alizarinfarben hergestellt werden; sehr geeignet sind dafür Anthracenblau WR und WG (B. A. & S. F.) oder Alizarincyanin WRR und NS (Bayer). Selbstverständlich können auch verschiedene Alizarinblaumarken, Alizarinblau WX (B. A. & S. F.), Alizarinblau RW (Bayer), Alizarinblau A (Höchst) und andere in Betracht kommen, doch stellen sie sich im Preis höher ein.

Fixierung von basischen Farbstoffen mit Metallcyaniden. R. Haller (Z. Farben. 1907, 249) zeigt, daß nur das salzartig gebundene Kupfer [Cu_2FeCy_6, $Cu_3Fe_2(Cy)_{12}$, $Cu_2Cu_2(Cy)_6$] die Ursache der günstigen Wirkung auf die Lichtechtheit ist, während das im komplexen Rest$\gg Cu_2\,Cy_6$ gebundene Kupfer in dieser Hinsicht wirkungslos ist.

Ökonomie in der Indigofärberei. Nach P. Maguire (J. Dyers 1907, 36) ergaben sich folgende Verluste bei den Küpen:

Eisenvitriolküpe	20 Proz.
Zinkkalkküpe	10 „
Hydrosulfitküpe	1 bis 2 „
Bisulfitzinkkalkküpe . .	30 „

Die Hydrosulfitküpe ist also weitaus die vorteilhafteste, obwohl ihrer allgemeinen Anwendung noch einige Schwierigkeiten im Wege stehen. Die Verluste sind rein chemischer Natur, insoweit sie mit der Reduktion selbst und mit der nachfolgenden Oxydation zusammenhängen. Die Reduktion soll nicht zu rasch unter möglichster Vermeidung eines Überschusses der Reagenzien ausgeführt werden.

Indigo gegen Schwefelblau. Nach F. Berga (Z. Farben. 1907, 284 u. 336) können die blauen Schwefelfarben den Indigo nicht ersetzen.

Die Herstellung chinierter Fäden beschreibt O. Picquet (Rev. mat. col. 11, 194). Als „Chinieren“ bezeichnet man das Verfahren, nur stellenweise bunt gefärbte Fäden, sei es durch Ausfärben, sei es durch Aufdrucken herzustellen, um daraus Gewebe mit eigenartigen Effekten zu fertigen, die sich aus einheitlich gefärbten Fäden nicht erhalten lassen.

Erzeugung von Changeant. Nach L. Baumann und G. Thesmar (Z. Farben. 1907, 329) erhält man ganz allgemein changeantartige, sammet- oder seidenähnliche Effekte auf Geweben, speziell solcher mit gerauhter oder gefilzter Oberfläche, indem man auf den Faserflaum derselben eine gleichmäßige, oberflächliche Schicht einer Farbe oder Ätze

aufträgt, deren Nuance gegen den Farbton des Gewebes möglichst absticht. In Aufsicht betrachtet, läßt ein derart behandelter Stoff vorwiegend den Grundton des Gewebes durchleuchten, während in Übersicht die Nuance der aufgetragenen Farbe stärker hervortritt. — Das Verfahren mit 5 Druckwalzen wird beschrieben.

Druck von Schwefelfarben. Um nach K. Wander (Z. Farben. 1907, 367) glatt druckende Farben zu erhalten, muß man die Farbe im Verdickungsmittel verteilen, eine Lösung von Hydrosulfit oder noch besser Hydrosulfitformaldehyd zusetzen, erst dann Lauge zugeben und schließlich auf 45 bis 50° eine Viertelstunde erwärmen. Die Farbe ist anfangs zähe, wird aber bald geschmeidig. Viele Farben erwärmen sich nach dem Zusatze von Lauge selbst stark. — Sehr günstig wirkt ein Zusatz von Kaliumsulfit. Wenn man eine Schwefelfarbe aus ihrer Lösung in Schwefelnatrium mit Säure fällt, mit Gommeline-Verdickung und Kaliumsulfit versetzt, zur Lösung Natronlauge zufügt und nun auf 50° erwärmt, so wird man sehen, daß beim Aufstreichen auf ein Kupferblech die frisch bereitete Farbe dasselbe schwärzt, beim längeren Stehen der Farbe die Schwärzung sich verringert und nach 24 Stunden ganz verschwindet. Zur Bereitung einer 3,5proz. Farbe werden 35 g Schwefelfarbstoff in 222 g Verdickung N eingerührt, mit 50 g einer Lösung von Hyraldit C extra (Casella) 1:1 versetzt und unter Umrühren 48 g Natronlauge von 40° Bé. zugegeben. Nun wird im Wasserbade aud 50° $^1/_4$ Stunde erwärmt, auf 30° abkühlen gelassen und 45 g Kaliumsulfit von 38° Bé. zugegeben. Man läßt nun eine Nacht stehen und gibt den anderen Tag 100 g kalte Gommeline-Verdickung $^2/_1$, 15 g Kochsalz, 15 g Rapsöl und 470 g Coupure zu. — Zur Bereitung der Verdickung N mischt man 350 g Gommeline, 150 g Wasser, 500 g Glycerin, verkocht, siebt und läßt erkalten. Zur Bereitung der Coupure mischt man:

450 g Tragantschleim $^8/_{100}$,
150 „ Gommeline-Verdickung $^1/_1$,
125 „ Glycerin,
60 „ Natronlauge 40° Bé.,
45 „ Kaliumsulfit 38° Bé.,
40 „ Hyraldit C extra $^1/_1$,
60 „ Rapsöl,
70 „ Chinaclay $^1/_1$.

Gedämpft wird im Mather-Platt bei 100° im trockenen, luftfreien Dampf $4^1/_2$ Minuten.

Das Ätzen mit Hydrosulfit auf Naphthylaminbordeaux bespricht P. Wilhelm (Färbz. 1907, 303, 311 u. 365). Man stellt die Weißätze her aus

200 Lösung von hartem Gummi 33 Proz.,
60 Wasser,
500 Hydrosulfit NF der Höchster Farbwerke. Man löst in der Wärme und setzt bei 30°
70 Nitroalizarin 20 Proz. zu, dann bei 19°
200 Kalilauge 50° Bé., wobei man die Temperatur nicht über 31° steigen läßt.

Verwendet man Natronlauge statt Kalilauge, so setzt die Farbe nach einigen Tagen leicht Kristalle ab, was bei Kalilauge nicht der Fall ist. Gedämpft wird je nach Stärke der Gravur 4 bis 6 Minuten. Nach dem Dämpfen wird bei 63° geseift und auf der Trommel getrocknet.

Farbige Ätzen auf Naphthylamingranat beschreibt P. Wilhelm (Färbz. 1907, 311).

Buntätzen von gefärbten Halbwollstoffen. G. Stein (Färbz. 1907, 65) empfiehlt einen Zusatz von Zinkweiß zur Hydrosulfitätze.

Hydrosulfitätzen auf Baumwolle und Wolle. Nach G. Stein (Färbz. 1907, 241) kann man beim Baumwolldruck gewisse Ätzartikel mit Beizenfarbstoffen und essigsaurem Chrom im Pflatschdruck und im direkten Druck herstellen. Pflatscht man z. B. auf der Druckmaschine 20 g Walkgelb R und 50 g essigsaures Chrom von 20° Bé. im Liter Pflatschfarbe auf Baumwollsatin (Ätzmuster siehe Nr. 1 der Beilage), trocknet das Gewebe, überdruckt es mit 100 g Hydrosulfit NF konz. für je 1 k Druckfarbe, dämpft wie üblich, kreidet, wäscht, seift, wäscht und trocknet, so erhält man weiße Figuren im gelben Grund. Man färbt ferner die geeigneten Beizenfarbstoffe im sauren oder schwach sauren Bade auf Wolle auf und chromiert, wie üblich, mit Chromkali nach, wäscht, trocknet, überdruckt mit Hydrosulfitätze II und dämpft 20 Minuten.

Reduzierendes Ätzverfahren auf Färbungen von Thioindigorot und Indigoblau. K. Luck (Färbz. 1907, 33 u. 82) empfiehlt folgende Druckfarbe:

650 g	Gummiwasser 1 : 1	je nach der Tiefe des zu ätzenden Rot
50 bis 150 „	Hydrosulfit NF konz.	
243 „ 286 „	Wasser	
57 „ 114 „	Natronlauge 40° Bé.	
1000 g.		

Man dämpft nach dem Druck 5 bis 10 Minuten ohne Spannung bei 108°, zieht kurz durch kalte, verdünnte Säure, z. B. 1 bis 2 cc Salzsäure auf 1 *l*, um den Überschuß des Hydrosulfits und die Verdickung zu entfernen und dann etwa 1 bis $1^1/_2$ Minuten durch kochendes Wasser, dem 5 bis 10 cc Natronlauge 40° Bé. auf 1 *l* zugesetzt sind. Hierauf wird kalt gewaschen, breit zwischen Walzen abgequetscht und getrocknet.

Weiße und mehrfarbige Ätzen auf α-Naphthylamingranat mittels Hydrosulfitformaldehyd besprechen L. Baumann, G. Thesmar und A. Hug (Färbz. 1907, 44).

Ätzen von α-Naphthylamingranat. Rittermann und E. Felli (Färbz. 1907, 219) präparieren das Gewebe mit

1,200 k β-Naphthol,
0,400 „ Nuanciersalz (Casella),
1,700 *l* Natronlauge 38° Bé.,
8,000 „ ricinusölsulfosaurem Ammoniak, 60proz.
100 *l*

Die Ätzfarbe besteht aus

8 k Rongalit C,
18 *l* Lösung von gebrannter Stärke,
5 k Monopolseife,
1 *l* Wasser.

Gedämpft wird 5 Minuten. Man schreibt der Nitrogruppe des Diazo-p-nitranilins die Fähigkeit des p-Nitranilinrots zu, sich leichter ätzen zu lassen als das α-Naphthylamingranat. Die Nitrogruppe könnte die Zersetzung des Hydrosulfits beim Dämpfen erleichtern und mithin dessen Reduktionskraft erhöhen. Die Sulfogruppe könnte ebenso wirken und zu dem Zwecke wird das Nuanciersalz Casella zugesetzt.

Bleichromatgelb auf Paranitranilinrot beschreibt E. Podreschetnikoff (Z. Farben. 1907, 401). Das Ätzgelb wird folgendermaßen zusammengestellt:

200 g Rongalit,
190 „ Tragantschleim (60 : 100),
10 „ Formaldehyd,
100 „ Glycerin (weiß), lösen, abkühlen lassen und zugeben,
500 „ bas. kohlensaures Blei in Teig
1000 g.

Die Ware wird mit dieser Farbe bedruckt, gedämpft und in dem Soda- und Natriumperoxyd-Bad (welches 2 g Na_2CO_3 + $^1/_2$ g Na_2O_2 im Liter enthält) 20 Minuten im Strang gewaschen und chromiert.

Moderner Halbwolldruck. A. Riebe (Z. Farben. 1907, 203) färbt die Rohware mit Diaminfarben und Wollfarben einbadig oder zweibadig aus. Decken der Baumwolle mit Sumach und Eisen ist nicht angängig, da dies die Klarheit der Ätzeffekte vermindert. Selbstverständlich werden zum Färben des Grundes möglichst leicht ätzbare Farbstoffe ausgewählt. — Zum Drucken hält man die Ätzpasten recht dünn und druckt mit fest anliegender Contrebürste. Bei mehrfarbigen Mustern wird das Weiß stets an letzter Stelle gedruckt. Man arbeitet mit starker Pression auf weicher Bombage. Nach dem Drucken wird die Ware in der Mansarde gut getrocknet, dann einige Male vertafelt und 10 bis 15 Minuten im Mather-Platt bei 102 bis 105° mit mäßig feuchtem Dampf unter möglichstem Ausschluß von Luft gedämpft. Der Runddämpfer ist für geätzte Waren nicht geeignet; jedoch ist ein halb- bis einstündiges Nachdämpfen im Runddämpfer für die Fixierung vorteilhaft und bei Aufdruck von basischen Farben in breiteren Flächen sogar nötig. Schließlich wird in reinem Wasser gewaschen und geleimt oder auch ohne Waschen geleimt, dann sofort auf der Rahmenmaschine getrocknet und fertig appretiert. Z. B.:

Grundfarbe:

Oxydiaminschwarz A (Casella)
Brillantwalkgrün B („)
Formylviolett S4B („)

Weißätze:

45 g	Weizenstärke werden mit
360 „	Wasser und
130 „	Tragantschleim 65/1000 verkocht und in der noch warmen Masse werden
225 „	Hyraldit CW extra (Casella) gelöst.
150 „	Zinkweiß werden hineingerührt und nach dem Erkalten noch
80 „	Eialbumin 1 : 1 und
10 „	Terpentin zugegeben.
1 k	Aetzfarbe.

Die Herstellung von Linoleum bespricht F. Limmer (Färbz. 1907, 1349). — M. Rudeloff (M. Materialpr. 1906, 177) untersuchte zwei Sorten Linoleum (vgl. S. 467).

Die chemische Reinigung mit Benzin u. dgl. beschreibt ausführlich A. Seyda (Chemzg. 1907, 1001).

Unterscheidung harter und weicher Kammgarne. Nach R. Möhlau (Z. Farben. 1907, 217) wird 1 g des betreffenden Kammgarns auf der analytischen Wage in Strahnform abgewogen. Darauf wird, zur bequemeren Handhabung, um den Strahn ein Baumwollenfaden lose geknüpft. Der Strahn wird nunmehr während 5 Minuten (zur Entfernung der Schlichte und zur Vergrößerung der Netzbarkeit) in reinem Wasser gekocht und dann in reinem, kaltem Wasser gewaschen. Hierauf wird er, noch feucht, in ein kochendes Farbbad gesenkt, welches in 50 cc reinem Wasser 0,0025 g (entsprechend $^1/_4$ Proz. vom Gewicht des Kammgarns) Bayrischblau DSF der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin gelöst enthält. Dieses Farbstoffgewicht entspricht 5 cc einer Lösung, welche 0,5 g Farbstoff im Liter Wasser enthält. In diesem kochenden und sich allmählich aufhellenden Bade verbleibt der Strahn genau 2 Minuten. Hierauf wird er herausgehoben, das Bad mit verd. Schwefelsäure angesäuert (Kongopapier muß beim Betupfen blau werden) und der Strahn wieder in das kochende und nunmehr intensiv blaue Bad gesenkt, in welchem er weitere 2 Minuten verbleibt. Dann wird er herausgehoben und in reinem Wasser gewaschen. — Man schneidet nun aus verschiedenen Stellen 3 mm lange Fadenstücke heraus, bringt dieselben mit Glycerinlösung (1 : 10) auf ein Planglas, überdeckt mit einem Deckglas und betrachtet sie unter dem Mikroskop bei einer solchen Vergrößerung, daß sämtliche Fasern der Gespinstabschnitte im Gesichtsfelde liegen. Man hat sich nun ein Urteil darüber zu bilden, ob die nicht bez. nur ganz schwach (topisch) gefärbten, oder die gleichmäßig gefärbten Fasern überwiegen. Im ersteren Falle liegt hartes, im letzteren weiches Kammgarn vor.

Die chemische Untersuchung von Appretur- und Schlichtemitteln beschreibt ausführlich W. Massot (M. Textil. 1907, 59 u. 121).

Spinnfasern und Färbungen im Ultramikroskop. Nach J. Schneider und G. Kunzl (Z. Mikrosk. 23, 393) eignet sich das Ultramikroskop zur Prüfung gefärbter, sowie bedruckter Erzeugnisse

der Textilindustrie. Die verläßlichste Prüfung der Farbstoffe ist die mit dem Spektralokular. Die nach verschiedenen Verfahren gefärbten Fasern zeigen im Ultramikroskop verschiedene Merkmale; besonders unterscheiden sich Färbungen mit adjektiven und mit substantiven Farbstoffen.

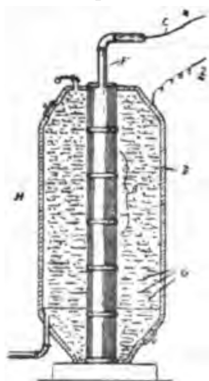
Nachweis von Schwefelfarben auf Baumwolle. A. G. Green (J. Dyers 1907, 118) kocht die Probe mit 10proz. Natronlauge, wäscht und übergießt dann mit Zinnsalzlösung.

Den Nachweis von Farbstoffen auf der Faser beschreibt A. Peltzer (Färbz. 1907, 17).

Papier.

Verfahren zur Herstellung von Zellstoff aus zerkleinertem Holz und anderem Rohfasermaterial mit Hilfe eines elektrischen Stromes von J. Kitsée (D.R.P. Nr. 188077) ist dadurch gekennzeichnet, daß das Holz u. s. w. gleichzeitig der Einwirkung von Hitze und Druck in einem ein Salz der alkalischen Gruppe enthaltenden Bade ausgesetzt wird und durch letzteres ein elektrischer Strom zur Erzeugung eines zum Auflösen der harzigen und intercellulosen Substanzen der rohen Fasern geeigneten Ätzgrades geleitet wird, wobei das Holz u. s. w. sich während dieser Zeit in der negativen Abteilung des elektrolytischen Apparates befindet (Fig. 37).

Fig. 37.



Verfahren zur Wiedergewinnung von Gas und Wärme bei der Sulfitcellulosefabrikation von E. Morterud (D.R.P. Nr. 180168) ist dadurch gekennzeichnet, daß die benutzte Lauge (gegebenenfalls zusammen mit Stoff) unter gemindertem Druck dadurch zum Abgeben von Gas und überschüssiger Wärme gebracht wird, daß man sie durch einen luftdicht abgeschlossenen Raum leitet, worauf der Dampf kondensiert wird, um zur Absorption oder auf andere Weise verwertbares abgekühltes Gas zu erhalten.

Zellstoffkocher, bei dem die Erhitzung der Kochlauge außerhalb des Kochers bewirkt wird, von E. Morterud (D. R. P. Nr. 188934), ist dadurch gekennzeichnet, daß die Zuführung der erhitzten Lauge (Säure) durch ein Rohr bewirkt wird, das ziemlich central im Kocher ausmündet.

Verfahren zum Aufschließen von Buchenholz, insbesondere der Rotbuche, zur Herstellung von Papierstoff, von D. Nagy (D. R. P. Nr. 180847), ist dadurch gekennzeichnet, daß das zu dünnen Spänen zerschnittene Holz bei 60 bis 100° mit oder ohne Anwendung

von Druck erst in einer Schwefelsäurelösung von 8 bis 12° Bé. getränkt wird, sodann 6 bis 20 Stunden bei 40 bis 60° in einer zweiten, dem Ursprunge des Holzes entsprechend zwischen 14 bis 20° Bé. starken Schwefelsäurelösung verbleibt, hierauf in einem dritten Schwefelsäurebad von 20 bis 30° Bé. bei 60 bis 80° event. unter Druck so lange behandelt wird, bis die Späne völlig mürbe sind, worauf endlich nach vorherigem Auswaschen eine 6- bis 10stündige Kochung in Ätzkalklösung (bei 80 bis 100° event. unter Druck) folgt.

Verfahren zur Herstellung von Zellstoff durch Kochen von Holz bei ständiger Zirkulation der Kochlauge durch den Kocher und eventueller Auffrischung der Kochlauge von A. Müntzing (D. R. P. Nr. 189735) ist dadurch gekennzeichnet, daß die freigemachten Fasern in dem Maße, in dem sie freigemacht werden, mit dem Strome der Kochlauge aus dem Kochgefäß geführt und aufgefangen werden.

Verfahren zur Herstellung von Sulfitcellulose aus Holz von R. Eichmann (D. R. P. Nr. 184991) ist dadurch gekennzeichnet, daß man auf das Holz schwefligsaures Gas (SO_2) einwirken läßt, worauf das derart mit schwefliger Säure imprägnierte Holz in bebekannter Weise mit Sulfitlauge weiter aufgeschlossen wird.

Kurze Baumwolle, von den Baumwollsamen nach der Entkernung gewonnen, eignet sich nach C. Beadle (Chem. N. 1907, 193) für die Herstellung von Papierstoff.

Bambus als Rohstoff der Papierfabrikation bespricht C. Franck (Warenk. 1907, 33). Die Bambusstengel werden von den Blättern befreit und dann in großen Gruben oder Behältern mit Kalk bedeckt und mit Wasser übergossen. In diesen Gruben läßt man den Bambus 3 bis 4 Monate faulen und löst dann die einzelnen Fasern durch Stampfen in einem Mörser von einander.

Holzschliff. Nach E. Kirchner (W. Papier. 1907, 318) gibt 1 Festmeter Fichtenholz im Gewichte von 480 k 350 k weißen lufttrockenen Holzschliff. Die Ausbeute beträgt also 73 Proz. Bei Verwendung eines Füllner-Filters zum Auffangen abgehender Fasern ist die Ausbeute 80,9 Proz.

Füllmasse für die Herstellung von Papier als Zusatz zum Papierbrei von A. Monin (D. R. P. Nr. 184465) besteht aus einem innigen Gemenge von fein gepulvertem rohen Naturgips mit fein gepulvertem gebrannten Naturgips.

Papierstoffholländer von R. Naegeli (D. R. P. Nr. 186913) und F. Driesens (D. R. P. Nr. 186914).

Schleudersortierer für Holzstoff, Cellulose, Strohstoff u. dgl. mit in einem aufrecht stehenden Trommelsieb um eine senkrechte Achse rotierenden, senkrechten Schlagflügeln, von F. Neubert (D. R. P. Nr. 186915), ist dadurch gekennzeichnet, daß die Schlagflügel am oberen Rande eine in der Umlaufsrichtung vorangehende Abbiegung oder eine Randleiste besitzen.

Verfahren zur Herstellung weißer Druckpapiere aus braunem Holzschliff von E. Kolb (D. R. P. Nr. 189 882) ist dadurch gekennzeichnet, daß brauner Holzschliff aus gedämpftem Holze in der für Faserstoffe, Zellstoffe u. dgl. gebräuchlichen Weise elektrolytisch oder mit auf elektrolytischem Wege aus einer Salzlösung hergestellter Bleichflüssigkeit gebleicht und hierauf auf der Papiermaschine verarbeitet wird.

Verfahren zum Bleichen von Strohstoff für die Papierfabrikation von L. K. Böhm (D. R. P. Nr. 187 062) ist dadurch gekennzeichnet, daß der frisch gemahlene Halbstoff im Holländer mit verdünnter Oxalsäure oder Weinsäure durchtränkt und dann mit einer frisch bereiteten Lösung von unterchlorigsaurer Magnesia gebleicht wird.

Chlorbleiche. Nach J. Nußbaum und W. Ebert (Papierfabr. 1907, 1342) ist die Bleichgeschwindigkeit in alkalischer Lösung sehr gering und steigt in saurer Lösung proportional dem Quadrate der Acidität der Bleichlauge. Die Bleichgeschwindigkeit steigt auf das Doppelte für jede Temperaturerhöhung von etwa 7°. Zwischen gewissen, ziemlich weiten Grenzen ist die Bleichwirkung unabhängig von der Hypochloritkonzentration. Bei gleichem Chlorverbrauch sind die bei höherer Temperatur gebleichten Proben die weißeren. Je stärker sauer die Bleichlauge war, desto größer ist die erforderliche Chlormenge. Je stärker sauer die Lauge war, desto größer ist der Faserverlust. Das Vergilben tritt um so leichter ein, je kälter die Bleichlauge war und in je weniger saurer bez. in je stärker alkalischer Lösung gebleicht wurde.

Das Bleichen von Braunschliff ist nach W. Ebert (Papierfabr. 1907, 1102) nur bei billigem Chlorkalk unter günstigen Bedingungen vorteilhaft.

Zellstoffbleiche. Nach C. G. Schwalbe (Z. angew. 1907, 1682) führt weder alkalische, noch saure Bleiche von Sulfitzellstoff zu irgend wie erheblichen Mengen chlorierter Produkte. Die Chlormenge im fertigen Stoff erfährt nur geringfügige Vermehrung. Dabei ist noch zu berücksichtigen, daß ungebleichter Sulfitzellstoff, vielleicht infolge seiner kolloidalen Natur, dem Wasser kleine Chlormengen zu entziehen vermag. Die Chlorkalkbleiche verursacht relativ starke Beladung der Faser mit Salzen, bei saurer Bleiche ist die Zunahme geringer, wie die Kontrolle des Aschengehaltes beweist. — Saure Bleiche soll für Sulfitzellstoff schädlich sein. In der Tat zeigt derartig gebleichter Stoff eine beträchtliche Zunahme seines Reduktionsvermögens, ein Anzeichen dafür, daß Hydro- oder Oxycellulosen gebildet worden sind. Säurespuren können durch Auswaschen kaum entfernt werden; sie verursachen beim Trocknen die Bildung brüchiger Hydrocellulose. Das Zurückgehen gewisser Zellstoffarten ist aller Wahrscheinlichkeit nach auf Bildung von Oxycellulosen zurückzuführen. Diese gilben bei langem Liegen allmählich, rasch beim Trocknen bei 100°. Die Bestimmung des Reduktionsvermögens gestattet eine Kontrolle des Bleichvorganges. Heiße Bleiche des Sulfitzellstoffes ist unbedenklich, so lange Überschuß an Bleichmittel

vermieden wird. Die Chloratbildung verläuft sehr viel langsamer als die Bleichung des Zellstoffs. Der Salzgehalt der Bleichlösungen ist von Einfluß auf die Bleichgeschwindigkeit. Bei zunehmendem Salzgehalt wird die Diffusionsgeschwindigkeit stark verringert. Die Tatsache, daß elektrolytische Bleichflüssigkeiten schneller als Chlorkalk- und Natriumhypochloritlaugen (aus flüssigem Chlor und Natronlauge) bleichen, ist durch den geringen Alkaligehalt der elektrolytischen Bleichflüssigkeit zu erklären. Die Anwendung von Natriumhypochlorit erscheint daher wenig rationell.

Verfahren zum Färben und Bedrucken von Papier, insbesondere von Tapetenpapier, von C. Schwalbe (D. R. P. Nr. 180831), besteht darin, daß man das Papier mit alkaliarmen oder alkalifreien β-Naphtholseifenlösungen, wie sie unter Benutzung der Eigenschaft des β-Naphthols, sich in Seifen aufzulösen, erhalten werden können, benetzt oder durchtränkt und nach dem Trocknen in Diazolösung entwickelt oder mit verdickten Diazolösungen bedruckt. — Zur Färbung von Tapetenpapier mit Paranitranilinrot bereitet man in der Wärme eine Auflösung von 20 g β-Naphthol und 65 g Ricinusölnatronseife im Liter. An Stelle von Ricinusölnatronseife können auch andere Seifen, z. B. Marseiller Seife, angewendet werden. Legt man Wert darauf, daß die Lösung auch in kaltem Zustand dauernd ohne Ausscheidung bleibt, so kann man entweder die Seifenmenge auf etwa 70 bis 80 g im Liter vergrößern oder zu den oben gegebenen Mengen von β-Naphthol und Seife noch 10 bis 12 cc Natronlauge 22° Bé. hinzufügen. Diese geringe Natronlaugenmenge schädigt die Leimung des Papiers noch nicht, so daß es die starke Spannung in der Färbemaschine, ohne zu reißen, ertragen kann. — Um das Papier einseitig zu benetzen, preßt man die Papierbahn gegen eine in der wie angegeben, bereiteten Imprägnierungsflüssigkeit rotierende Walze; ein hinter dieser Walze liegendes Quetschwalzenpaar entfernt den Überschuß der Imprägnierungsflüssigkeit; die Papierbahn kann hierauf in der für Tapetendruck üblichen Trockenvorrichtung getrocknet werden. Die Papierbahn wird nunmehr nochmals durch den gleichen Apparat geführt, nachdem man den Trog der Maschine mit einer Diazolösung, die 56 g Azophorrot Ph oder die entsprechende Menge diazotiertes Paranitranilin im Liter enthält, gefüllt hat. Zur Erzielung hellerer Töne kann man die Diazolösung verdünnen. — Zur Erzielung durchgefärbter Papiere führt man die Papierbahn durch einen mit β-Naphtholseifenlösung, deren Bereitung oben beschrieben ist, gefüllten Trog, quetscht mit einem Quetschwalzenpaar die überschüssige β-Naphthollösung ab und trocknet auf der Trockentrommel oder irgendeiner anderen geeigneten Vorrichtung. Hierauf wird die Papierbahn zum zweiten Male durch die gleiche Maschine geführt, nachdem man den Trog der Maschine mit einer wie vorhin beschrieben bereiteten Diazolösung gefüllt hat. — Man präpariert die Papierbahn, wie im 1. Beispiel beschrieben, mit β-Naphthol, entwickelt jedoch mit einer Diazolösung aus 19,2 g α-Naphthylaminsalz S im Liter.

Verfahren zur Herstellung licht- und wasserechter gefärbter Papiere von C. Schwalbe (D. R. P. Nr. 186689) besteht darin, daß man die Papierbahn mit einer Schwefelfarben neben Schwefelnatrium enthaltenden Farbstoff-Flotte färbt. Man löst 2 k Immedialolive 3 G unter Zusatz von 2 k kristallisiertem Schwefelnatrium in 100 *l* Wasser auf und färbt mit der Lösung die Papierbahn nach einer der erwähnten Methoden. Nach dem Trocknen kann mit beliebigen Metallfarben, z. B. Eosinbleilack, bedruckt werden, ohne daß die Metallfarbe sich schwärzt.

Verfahren zum Färben der Papiermasse im Holländer der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 184206) ist dadurch gekennzeichnet, daß die zu verwendenden Säurefarbstoffe, Nitrofarbstoffe, Azofarbstoffe und Eosinfarbstoffe unmittelbar vor Vereinigung mit dem zu färbenden Papierstoff mit Solidogen oder Metallsalzen einerseits und feinst verteilter Tonerde andererseits in voluminöse Niederschläge übergeführt werden.

Verfahren zum Hervorrufen dunkler Farbentöne aus der Grundfarbe bei der Herstellung von gemusterten Buntpapieren von R. Schmiedel (D. R. P. Nr. 185836) ist dadurch gekennzeichnet, daß auf die im Farbenton zu verdunkelnden Stellen des mit der Grundfarbe versehenen Papiers eine in kurzer Zeit vollständig trocknende Flüssigkeit aufgetragen wird, die in der Hauptsache aus einer dünnen Harzlösung besteht. Je nachdem bei den mittels dieses Verfahrens erzeugten Farbentönen mehr oder weniger Wert auf deren Wärme, Reinheit und Schönheit gelegt wird, besteht die dabei zur Verwendung kommende Flüssigkeit entweder aus einem sich sehr schnell verflüchtigenden Lösungsmittel, wie Spiritus, Benzin, Tetrachlorkohlenstoff o. dgl., und einem darin lösbaren Harz, wie Kolophonium, Sandarak u. dgl., oder einem weniger schnell verdunstenden Lösungsmittel, z. B. einer Mischung von Wasser und Spiritus und einem darin lösbaren Harz. Ein Zusatz von Glycerin dient in allen Fällen dem Zweck, einerseits die Entstehung von Glanz zu verhüten, ohne andererseits vorhandenen zu beeinträchtigen. — Als Mischung, welche auf allen Grundfarben die erreichbar dunkelsten Töne ergibt, ist u. a. für die Herstellung solcher Buntpapiere, bei denen das in der Farbe mit der Grundfarbe übereinstimmende Muster in seinem Farbenton den Eindruck der Wärme, der Reinheit und Schönheit machen soll, bei welchem dagegen die Preishöhe nicht in Frage kommt, folgende erprobt:

30 Teile Kolophonium,
80 „ Spiritus,
3 „ Glycerin.

Je nachdem die hervorzurufenden Farbentöne weniger tief oder dunkel sein sollen, wird die Mischung durch Hinzusetzen einer entsprechenden Menge des Lösungsmittels verdünnt.

Farbverteiler mit aneinander gereihten Farbbehältern für Tapetendruckmaschinen u. s. w. von G. F. Steiner (D. R. P.

Nr. 180156) ist dadurch gekennzeichnet, daß unter den Farbbehältern diese kreuzende Kanäle angeordnet sind, die mit den Farbbehältern an beliebigen Kreuzungspunkten verbunden werden können, um die dem gewünschten Muster entsprechenden Farben dem Druckwerkzeug oder unmittelbar der zu musternden Stoffbahn zuzuführen.

Vorrichtung für Papiermaschinen zum Imprägnieren der Papierbahn während ihrer Erzeugung von F. Dobler (D. R. P. Nr. 180269) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Papierbahn während der Imprägnierung durch Bänder mit glatter, wasserundurchlässiger Oberfläche gestützt und geführt wird, die gleichzeitig zum Aufbringen der Imprägnierungsflüssigkeit dienen können.

Verfahren zum Beschweren, Weißen, Nuancieren und Färben von Papier mittels in Wasser unlöslicher oder schwerlöslicher Verbindungen auf der Papiermaschine, von A. Klein (D. R. P. Nr. 180062), ist dadurch gekennzeichnet, daß die Bildung oder Ausfällung während der Bildung der Papierbahn vor der Gautsche erfolgt.

Verfahren, Papier gegen mechanische Einflüsse widerstandsfähig zu machen, von Th. Fritsch (D. R. P. Nr. 180270), ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Säurebad, bestehend aus Salzsäure und Schwefelsäure oder aus Salpetersäure und Schwefelsäure oder ein Salzsäurebad bez. ein Salpetersäurebad für sich allein, zur Anwendung kommt.

Verfahren zur Herstellung von lederartigem Papier von G. Sachsenröder (D. R. P. Nr. 185344) ist dadurch gekennzeichnet, daß man gewöhnlich gelbes Strohpapier durch ein aus Schwefelsäure bestehendes Pergamentierbad führt.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 186485) wird das zu pergamentierende gelbe Strohpapier vorher gefärbt oder dem Pergamentierbad ein entsprechender Farbstoff zugesetzt.

Verfahren zur Herstellung eines wasser-, fett- und luftdichten Stoffes von W. Horn (D. R. P. Nr. 190925) ist dadurch gekennzeichnet, daß zwei aus dem Bast von Broussonetia papyrifera hergestellte und in bekannter Weise mit einer aus den Knollen der Conophallus Konjak Schott hergestellten Lösung behandelte Bogen japanischen Papieres mit Warabikonori-Kleister zusammengeklebt und in einer Lauge aus Holzkohlenasche gekocht werden, worauf das so erhaltene Produkt in bekannter Weise mit Glycerin geschmeidig gemacht wird.

Reinigung von Sulfitablauge. Nach A. Kumpfmiller (D. R. P. Nr. 183415) wird die Sulfitablauge, wie sie vom Kocher kommt, zunächst am besten in einem Zirkulationsvakuumverdampfapparat auf etwa 25° Bé. bei lebhafter Bewegung, mäßiger Erwärmung und Luftabschluß eingedampft. Hierbei gehen die fürs Leder schädlichen flüchtigen Säuren weg, das in den Laugen vorhandene Calciummonosulfit, welches in gewöhnlichem Wasser unlöslich, aber in schweflige Säure enthaltendem Wasser löslich ist, fällt nach dem Verflüchtigen der

lösend wirkenden schwefligen Säure aus und setzt sich größtenteils am Boden des Apparates ab. Die Lauge wird dann filtriert und klar abgezogen. Die noch verbleibenden Reste von Kalk und der organisch gebundene Kalk werden dann durch Zusatz einer organischen Säure, z. B. Oxalsäure, gefällt, so daß ein kleiner Überschuß von Oxalsäure in der Lauge enthalten ist. Dieser Überschuß von organischer Säure schadet nichts, wie dies sonst bei Anwendung von Schwefelsäure u. s. w. der Fall ist, im Gegenteil, der kleine Überschuß ist von Vorteil, indem er die etwa von der vorbereitenden Arbeit (Enthaaren) der Haut noch anhaftenden Kalkreste ausfällt. Der Zusatz von Oxalsäure wird am besten bei einer Temperatur, die über 70° liegt, vorgenommen. Nachher wird dieser Extrakt nochmals filtriert. Der auf diese Weise gewonnene Extrakt ist sehr reich an gerbenden und füllenden organischen Substanzen. Da bei dieser Art der Herstellung eine Ausfällung organischer Substanzen nicht stattfindet. Der Extrakt zeigt ferner bei hohem spezifischen Gewicht eine größere Dünnflüssigkeit, als z. B. andere Gerbholzextrakte und ist deshalb in der Lederfabrikation besser zu verwerten; außerdem ist er leicht löslich in kaltem Wasser, und setzt deshalb in den Gruben nichts ab, auch findet ein Verstopfen der Poren in den Häuten und die dadurch bedingte Erschwerung beim Gerben der Haut nicht statt. Dieser Extrakt kann auch mit jedem anderen Extrakt gut gemischt werden.

Verfahren zum mechanischen Reinigen von Industriewasser unter Verwendung mehrerer hintereinander angeordneter Siebe zur getrennten Aufsammlung der groben und feinen Verunreinigungen des Österreichischen Vereins für Cellulosefabrikation (D. R. P. Nr. 180 768) ist dadurch gekennzeichnet, daß die groben Bestandteile mittels in einem ersten Satz von umlaufenden Trommelfiltern angeordneter Schöpfsiebe aus dem Wasser herausgehoben und auf im Innern der Trommelfilter vorgesehene Ableitungsrinnen befördert werden, und daß darauf das noch mit den feinen Bestandteilen und Fasern beladene Wasser, nachdem es die ersten Filter passiert hat, in bekannter Weise einem zweiten Satz von in gleichfalls bekannter Weise mit Mitnehmerrippen ausgestatteten Filtertrommeln zugeführt wird, in welchen die feinen Bestandteile und Fasern von den Mitnehmerrippen ebenfalls aus dem Wasser herausgehoben und auf im Trommelinnern angeordnete Ableitungsrinnen abgelagert werden, während das die zweite Filterbatterie verlassende reine Wasser dem Abzuggraben zufließt oder als Reinwasser Verwendung findet.

Verfahren zur direkten und selbsttätigen Nutzbarmachung der Abwässer der Papiermaschine unter Vermeidung von Gewichtsdifferenzen mit Hilfe mehrerer trichterförmiger, untereinander angeordneter Klärbecken, durch welche die Abwässer geleitet werden, von M. Erfurt (D. R. P. Nr. 187 198), ist dadurch gekennzeichnet, daß die Sinkstoffe aus dem obersten, die meisten Stoffteilchen, Erde u. s. w. enthaltenden Klärbecken den Holländern, die

feineren Sinkstoffe aus den folgenden Klärbecken jedoch dem Schöpfkasten der Bütte oder dem Sandfang an der Papiermaschine zugeführt werden.

Mineralsäure im Papier. Nach L. Kollmann (Z. österr. Papier. 1907, 261) reagierten von etwa 200 untersuchten Papieren aller Art 20 Proz. infolge Anwesenheit von Tonerdesalz sauer, aber in keinem wurde freie Säure gefunden. Die Bedingungen bei der Fabrikation des Papiers sind auch solche, daß die Säure entweder entfernt oder neutralisiert wird. Freie Säure kann daher nur ausnahmsweise als Folge grober Fabrikationsfehler oder durch spätere Bildung im fertigen Papier auftreten. Auf die nachträgliche Bildung von freier Säure wird der Verf. in einer späteren Arbeit zurückkommen. Zur Bestimmung der freien Mineralsäure wird das Papier 1 bis 2 Stunden mit kaltem Wasser behandelt, und der Auszug mitsamt dem Papier nach Zusatz von wenig Kongo- oder Amidoazobenzol-Lösung mit $\frac{n}{10}$-Lauge bis hellrot titriert.

Zum Nachweis von Harz wird nach C. Beadle (Chem. N. 1907, 87) das Papier mit Alkohol ausgekocht und der Auszug in kaltes, destilliertes Wasser gegossen. Hierbei scheidet sich das Harz aus und gibt eine undurchsichtige Trennungsschicht oder nach Umschütteln eine je nach der Harzmenge mehr oder weniger stark getrübte Flüssigkeit.

Gewichtsspielraum bei Zeichenpapier bespricht W. Herzberg (M. Materialpr. 1906, 208); desgl. Normalpapiere 1906 (das. 1907, 53), sowie ausgedehnte Dauerversuche mit Papieren von verschiedener Stoffzusammensetzung (das. S. 82).

Flecke im Papier und deren Nachweis bespricht ausführlich G. Dalén (M. Materialpr. 1906, 237).

Zur Untersuchung von Pergamentpapier wird nach C. Bartsch (M. Materialpr. 1907, 235) das Papier mit einproz. Natronlauge etwa 20 bis 25 Minuten gekocht, hierauf mit Wasser abgespült und auf eine Glasplatte gelegt. Von dem noch feuchten Papier entfernt man durch Schaben mit einem Radiermesser die an der Oberfläche befindlichen (für das mikroskopische Bild ungeeigneten) Fasern und sammelt erst die durch weiteres Schaben erhaltenen Fasern. Diese werden in einem Reagensglase abermals mit einprozentiger Natronlauge kurze Zeit gekocht, tüchtig durchgeschüttelt und auf einem besonders feinmaschigen Siebe ausgewaschen. Von dem so behandelten Brei werden dann mikroskopische Präparate mit verdünnter Chlorzinkjod- oder Jodjodkaliumlösung hergestellt.

Chlormagnesiumhaltige Pergamentpapiere. Versuche von C. Bartsch (M. Materialpr. 1907, 26 u. 101) ergaben, daß Magnesiumchlorid auf die Festigkeitseigenschaften von Pergamentpapieren bei gewöhnlicher Temperatur keinen nennenswerten Einfluß ausüben wird, da selbst nach 15tägiger gelinder Erwärmung noch keine bemerkenswerte Festigkeisabnahme stattgefunden hatte. Bei höheren Wärmegraden werden chlormagnesiumhaltige Pergamentpapiere, im

Gegensatz zu gewöhnlichen, erheblich angegriffen; je höher die Temperatur steigt, um so schneller geht die Zerstörung vor sich. Bei Einwirkung von 100° werden die Papiere schon nach kurzer Zeit vollständig mürbe und unbrauchbar. Bei längerem Lagern chlormagnesiumhaltiger Pergamentpapiere ist es daher zweckmäßig, diese möglichst in kühlen Räumen aufzubewahren.

Widerstand gegen Falzen. Nach W. Herzberg (M. Materialpr. 1907, 106) reicht es in den allermeisten Fällen aus, wenn aus jeder Richtung des Papiers 5 Streifen gefalzt werden. Genügt bei Normalpapieren die so ermittelte Falzklasse nicht, oder liegt die gefundene Falzzahl in unmittelbarer Nähe der unteren Grenze der für das betreffende Papier vorschriebenen Klasse, so wird man gut tun, noch weitere je 5 Streifen zu falzen und aus allen Werten das Mittel zu bilden. — Derselbe (das. S. 28) bespricht den Schopperschen Falzer.

Die Zukunft unserer Druckwerke bespricht W. Herzberg (M. Materialpr. 1907, 116). Es ist Pflicht eines jeden Verlegers, sich bei der Herstellung eines Werkes die Frage vorzulegen, ob das in Aussicht genommene Papier auch den Ansprüchen gerecht wird, die Verfasser und Käufer des Buches zu stellen berechtigt sind. Aber wie steht es mit der Erfüllung dieser Pflicht? In den allermeisten Fällen wird Aussehen und Preis des Papiers allein ausschlaggebend sein. An manchen Stellen berücksichtigt man jetzt wenigstens die Stoffzusammensetzung des Papiers und verwendet für wichtigere Zwecke holzfreies Papier oder auch wohl reines Lumpenpapier. Das ist unzweifelhaft ein Fortschritt; aber er ist nicht ausreichend, um eine Gesundung der Zustände herbeizuführen. Die Festigkeitseigenschaften des Papiers spielen bei lange aufzubewahrenden und viel benützten Büchern eine mindestens ebenso große Rolle wie die Stoffzusammensetzung und doch werden sie wenig oder gar nicht berücksichtigt. Hier ist die Stelle, wo der Verlagsbuchhandel einsetzen muß.

Schreibmaschinen-Durchschlagpapier untersuchte W. Herzberg (M. Materialpr. 1907, 24).

Die Untersuchung von Eisengallustinten beschreiben ausführlich J. Rothe und F. W. Hinrichsen (M. Materialpr. 1906, 278).

Farbenreaktion der Lignocellulosen. A. S. Wheeler (Ber. deutsch. 1907, 1888) hat gefunden, daß die Salze der Nitroaniline mit den Lignocellulosen eine blutrote Färbung geben, die sehr stark und charakteristisch ist. — E. Grandmougin (das. S. 2453) und C. F. Cross (das. S. 3119) machen Bemerkungen dazu.

Die Einwirkung kalter Natronlaugen auf Cellulose untersuchte W. Vieweg (Ber. deutsch. 1907, 3876). Er meint, daß die Bestimmung des Mercerisationsgrades nicht nur gestattet, die Herkunft und die Vorbehandlung der Cellulose zu erkennen, sondern daß sie auch zahlenmäßig angibt, in welchem Verhältnis das ursprüngliche große

Molekül der Cellulose verkleinert wird. — O. Miller (das. S. 4903) macht Bemerkungen dazu.

Die Einwirkung von Ammoniumpersulfatlösungen auf Cellulose untersuchte H. Ditz (Chemzg. 1907, 833).

Pentosen und Pentosane und ihre Beziehungen zur Papierindustrie bespricht ausführlich B. Tollens (Papierzg. 1907 Nr. 56 und 61; Sonderabdr.).

Photographie. Verfahren zur Vorbereitung von Papier für die Aufnahme von photographischer Silberemulsion von Y. Schwarz (D. R. P. Nr. 181 568) ist dadurch gekennzeichnet, daß zwischen Papier und Emulsionsschicht eine Schutzschicht von schwer löslichen oder unlöslichen weißen Salzen angebracht wird, die mit etwa aus der Emulsion in den Untergrund diffundierenden löslichen Silbersalzen innerhalb der Schutzschicht unlösliche Silbersalze bilden.

Verfahren zur Herstellung einer Silberphosphatemulsion von Y. Schwarz (D. R. P. Nr. 189 596) ist dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Herstellung des Silberphosphates in der Emulsion einen großen Überschuß von Alkaliphosphat im Verhältnis zum Silbernitrat anwendet, um alles Silber als Phosphat zu erhalten, und daß der Emulsion Kaliumchlorat, Citronensäure und eventuell Chromalaun hinzugesetzt wird.

Verfahren zum Vorpräparieren von mit photographischer Emulsion zu überziehendem, nicht gestrichenem Papier von E. Mertens (D. R. P. Nr. 187 572) ist dadurch gekennzeichnet, daß man das fertig geleimte Papier vor Aufbringung der Emulsion durch ein Ätherbad gehen läßt, in dem Harz oder harzähnliche Stoffe gelöst sind.

Photographischer Entwickler von Fritzsche & Cp. (D. R. P. Nr. 184 679) ist gekennzeichnet durch einen Gehalt an Protocatechualdehyd oder dessen Bisulfitverbindung.

Zusatzmittel für alkalische Entwickler, um mit diesen Entwickelungen bei vollem Tageslicht ausführen zu können, von B. Szilard (D. R. P. Nr. 179 490), besteht aus Chloroxydiphenylchinoxalin, Phenolphthalein, Alkohol und Glycerin.

Photographischer Entwickler in Tafel- oder Pastillenform von W. Kelly (D. R. P. Nr. 185 348) ist gekennzeichnet durch einen Gehalt an Borax als Alkaliersatz und zum Schutz gegen Oxydation.

Zur Herstellung von photographischen Emulsionen verwendet L. Lederer (D. R. P. Nr. 191 326) Acetylcellulose in essigsaurer Lösung.

Photographisches Halogensilbersalz-Auskopierpapier, bei dem lösliche Silbersalze in der Schicht nicht vorhanden sind, von Lumierè et ses Fils (D. R. P. Nr. 191 489) ist gekennzeichnet durch einen Gehalt an ein- oder mehrwertigen Phenolen oder anderen organischen Entwicklersubstanzen.

Verfahren zum Entwickeln des photographischen Bildes unter gleichzeitiger Härtung der Gelatineschicht der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 179 692) ist dadurch gekennzeichnet, daß man zum Entwickeln Lösungen verwendet, welche mit Chromiverbindungen und solchen Entwickelungssubstanzen bereitet sind, die bereits mit Natriumsulfit allein das photographische Bild entwickeln.

Entwicklerflüssigkeit für ankopierte Chlorsilber-Auskopierpapiere von H. J. Mallabar (D. R. P. Nr. 182 670) ist gekennzeichnet durch einen Gehalt an Cyan- oder Rhodan- oder Jodalkaliverbindungen.

Photographisches Aufnahmeverfahren zur Vereinigung von Ganztonbildern und rastrierten Halbtonbildern für photomechanische Zwecke von E. Mertens (D. R. P. Nr. 182 928) ist dadurch gekennzeichnet, daß Vorlagen beider Arten von Bildern aktinisch wirkend auf nicht aktinischem Grunde hergestellt und nacheinander auf dieselbe Unterlage direkt bez. unter Zwischenschaltung eines Rasters photographiert werden.

Photographisches Pigmentpapier mit in warmem Wasser löslich bleibender Zwischenschicht von Gelatine, Leim, Gummi o. dgl. der Neuen Photographischen Gesellschaft (D. R. P. Nr. 180 650) ist gekennzeichnet durch einen Zusatz von solchen Stoffen zur Zwischenschicht, welche die zur Sensibilisierung des Pigmentpapiers dienenden Bichromate in nur schwach sensibilisierende Monochromate umwandeln, zum Zwecke, die Lichtempfindlichkeit der Zwischenschicht ganz oder teilweise aufzuheben.

Verfahren zur Überführung von Bildern aus Kobaltoxydverbindungen in Bilder aus Manganoxydverbindungen derselben Gesellschaft (D. R. P. Nr. 180 947) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Bilder mit einer Lösung von Manganoacetat oder einem anderen Manganosalz, gegebenenfalls unter Zusatz von Alkaliacetat, behandelt.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 180 948) wird an Stelle der Lösungen von Manganisalzen und Ferricyankalium hier Lösungen von Manganosalzen und Ferricyankalium mit oder ohne Zusatz von Säure verwendet werden.

Verfahren zur Herstellung katatypischer Bilder durch Abdruck eines mit Wasserstoffsuperoxyd behandelten Originals derselben Gesellschaft (D. R. P. Nr. 189 488) ist dadurch gekennzeichnet, daß der Abdruck durch Übertragung des Wasserstoffsuperoxyds auf eine Druckfläche bewirkt wird, die mit Manganosalz imprägniert ist, und darauf durch Behandlung mit einem Entwickler, z. B. Ammoniak mit oder ohne Zusatz eines Ammoniumsalzes, das Bild hervorgerufen wird.

Verfahren zur Herstellung katatypischer Bilder durch Abdruck eines mit Wassersoffsuperoxyd behandelten Originals derselben Gesellschaft (D. R. P. Nr. 189 489) ist dadurch gekenn-

zeichnet, daß der Abdruck des Wasserstoffsuperoxyds auf eine Druckfläche bewirkt wird, die Kobaltosalz als wirksamen Bestandteil enthält.

Verfahren zum Umwandeln von nicht katalysierenden bez. bei der Katalyse nicht haltbaren Platinbildern, die aus Silberbildern durch Behandlung mit einem Bade gewonnen sind, welches Alkaliplatinchlorür und saure Reaktion hervorrufende Substanzen, eventuell Alkalichlorid und Härtungsmittel enthält, in zur Katatypie verwendbare Originale derselben Phot. Gesellschaft (D. R. P. Nr. 186 153), ist dadurch gekennzeichnet, daß diese Bilder vor ihrer Benutzung zur Katatypie getrennt oder gleichzeitig mit starken Oxydationsmitteln und Ammoniak behandelt werden.

Alkalichlorid und freie Säure enthaltendes Platintonbad von F. Michel (D. R. P. Nr. 187 828) ist dadurch gekennzeichnet, daß es zum Zwecke des gleichzeitigen Fixierens der Bilder mit Alkalichlorid annähernd oder vollständig gesättigt ist.

Verfahren zur Herstellung von photographischen Silberbildern auf Leder von S. Herzberg (D. R. P. Nr. 180 651) ist dadurch gekennzeichnet, daß das Leder vor dem Aufbringen der lichtempfindlichen Schicht gestreckt und geglättet wird.

Verfahren zur Umwandlung von Silberbildern in reine Farbstoffbilder unter Anlagerung von organischen Farbstoffen an die das Bild bildenden Metallverbindungen von A. Traube (D. R. P. Nr. 187 289) ist dadurch gekennzeichnet, daß diese Metallverbindungen nach dem Anfärben durch Fixiermittel beseitigt werden, nachdem sie vor dem Anfärben in zur Beseitigung durch solche Mittel geeignete Verbindungen übergeführt sind.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 188 164) wird mit einer Lösung fixiert, die außer dem fixierenden Stoff einen Zusatz enthält, der mit dem zur Anfärbung verwendeten Farbstoffe unlösliche Salze oder Lacke gibt.

Verfahren zur photographischen Herstellung von Mustern auf Unterlagen unter Anwendung eines in Wasser unlöslichen Deckgrundes und einer darüberliegenden lichtempfindlichen Chromatschicht der Allgemeinen Industriegesellschaft (D. R. P. Nr. 188 163) ist dadurch gekennzeichnet, daß der Deckgrund vor dem Aufbringen jener lichtempfindlichen Schicht mit einer dünnen Zwischenschicht überzogen wird, die durch Auftragen und gleichmäßiges Belichten einer lichtempfindlichen Chromatlösung, z. B. von Chromatalbumin, erhalten ist.

Verfahren zur Herstellung von photographischen Kombinationsnegativen von C. Pietzner (D.R.P.Nr. 189 062) ist dadurch gekennzeichnet, daß man das auf abziehbarer Schicht aufgenommene Objekt im Foliennegativ längs oder nahe seinen Konturen ausschneidet, danach gleichfalls das abziehbare Negativ des Hintergrundes ausschneidet und beide Bildschichten durch Übertragen auf eine Unterlage zu einem Ganzen vereinigt.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 190 927) wird ein auf abziehbarer Schicht hergestelltes positives Bild des Objektes auf ein Hintergrundpositiv übertragen, in welchem an der vom Objekt einzunehmenden Stelle entweder durch Abdecken beim Kopieren oder durch Abdecken mit heller Farbe das Hintergrundbild beseitigt ist.

Goldhaltiges selbsttonendes Auskopierpapier von C. S. Poulsen (D. R. P. Nr. 190 926) ist dadurch gekennzeichnet, daß das Gold neben einem Rosanilinfarbstoff, wie Methylviolett oder Fuchsin, in einer silberhaltigen Emulsion enthalten ist, in der das Silber teilweise an Cyan oder Sulfocyan gebunden ist.

Apparat zur Herstellung abgetönter Photographien mit in verschiedenen Abständen vom Negativ einstellbaren Vignetten von P. Makeef (D. R. P. Nr. 190 350).

Verfahren zur Herstellung von Dreifarbenphotographien, bei welchen man eine mit Bichromat lichtempfindlich gemachte und hierauf unter einem Diapositiv belichtete Gelatineschicht nach dem Entfernen des überschüssigen Bichromats durch Wässern in eine wässerige Lösung von Farbstoffen einlegt und dann die so nur an den unbelichteten Stellen angefärbte Gelatineschicht nach Entfernung des Farbstoffüberschusses mit angefeuchtetem Gelatinepapier in innige Berührung bringt, der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 176 693), ist dadurch gekennzeichnet, daß zum Färben der drei Chromatschichten ein Satz von folgenden Farben: 1. leichtlösliche Sulfosäuren der blauen Induline oder Diaminreinblau, 2. natürliches Carmin, 3. gelbe Mikado- und Primulinfarbstoffe Anwendung findet.

Übereinander liegende Negativschichten für gleichzeitige Dreifarbenphotographie vermittels eines Objektivs von F. Stolze (D. R. P. Nr. 179 743) ist dadurch gekennzeichnet, daß mindestens für die zwei oberen Schichten Emulsionen verwendet werden, die ohne Sensibilisierung durch einen Farbstoff und Vorschaltung eines Filters in der Durchsicht orangerot erscheinen.

Verfahren zum Übereinanderschichten von Farbgelatineschichten zur Herstellung von Mehrfarbenphotographien oder Mehrfarbenrastern von C. Brasseur (D. R. P. Nr. 179 378) ist dadurch gekennzeichnet, daß auf eine an einer Glasplatte haftende, gefärbte erste Bildschicht nach der Entwickelung zunächst farblose Gelatine zur Ebnung der Oberfläche aufgebracht wird, über welche eine Isolierschicht, welche ein für Gelatine und die Isolierschicht gemeinschaftliches Lösemittel enthält, gegossen wird, worauf die zweite Bildschicht als gefärbte Gelatinefolie (zweckmäßig mittels Übertragungspapier) aufgebracht und nach dem Entwickeln des zweiten Bildes in gleicher Weise wie die erste Bildschicht durch Überziehen mit farbloser Gelatine und einer Isolierschicht zur Aufnahme der folgenden Bildschicht tauglich gemacht wird.

Verfahren, drei oder mehrere komplementäre, auf lichtempfindlichen Platten gleichzeitig fixierbare Bilder eines Objektes zum Zwecke der Farbenphotographie mit Hilfe von Prismen und Linsen herzustellen, wobei ein Bündel der vom Objekt ausgesandten und mit einem einzigen Objektiv aufgenommenen Strahlen durch ein System farbloser Dispersionsprismen in ein Gesamtspektrum verwandelt und das so erhaltene kontinuierliche Spektrum in drei oder mehrere komplementäre, mischfarbige, reelle Bilder verwandelt wird, von C. J. Drac (D. R. P. Nr. 181 919), ist dadurch gekennzeichnet, daß zur Erzeugung eines kontinuierlichen Spektrums sowie zur Ermöglichung einer optischen Korrektur des Bildes der vom vorderen Objektiv aufgenommene Strahlenkegel mit Hilfe bekannter Mittel zur Strahlenbegrenzung in den optischen Systemen (vordere Fokalblende) in ein parallelisiertes, d. h. aus parallelen Büscheln zusammengesetztes Bündel verwandelt wird.

Aufnahmeplatte für die Dreifarbenphotographie mit drei lichtempfindlichen Schichten, bei welcher zwischen zwei mit den lichtempfindlichen Schichten gegeneinander gekehrten Platten oder Films eine lichtempfindliche Schicht als Film oder sehr dünne Trockenplatte eingelegt ist und die vorderste Schicht für die von der Wirkung auszuschließenden Strahlen unempfindlich ist, während als zweite Schicht eine solche dient, die einerseits durch Sensibilisierung für die nicht auszuschließenden Strahlen, andererseits durch die übrigen auszuschließenden Strahlen ausschaltende vorgelagerte Filter auf die Wirkung in nur einem Spektralbezirk beschränkt ist, von J. H. Smith (D. R. P. Nr. 185 888), ist dadurch gekennzeichnet, daß die hinterste Schicht eine ausgesprochene Unempfindlichkeit für einen Teil der auszuschließenden Lichtstrahlen besitzt.

Verfahren zur Herstellung von Autotypie-Rastern der Deutschen Raster-Gesellschaft (D. R. P. Nr. 189 026) ist dadurch gekennzeichnet, daß dünne Lagen von durchsichtigen und undurchsichtigen Stoffen abwechselnd übereinander geschichtet werden und der so entstandene Block senkrecht zur Schichtung aufgeschnitten oder aufgeschält wird. — Zusätze (D. R. P. Nr. 188 431 u. 190 560).

Verfahren zur Herstellung durchscheinender farbiger Photographien nach Negativen, welche mittels Farbraster hergestellt sind, von G. Rothgiesser (D. R. P. Nr. 190 349), ist dadurch gekennzeichnet, daß auf der Rasterseite eines von der Aufnahme an dauernd mit seinem Farbraster verbundenen Negativs eine lichtempfindliche Schicht unverrückbar befestigt wird, auf welche das Negativ durch den Raster hindurch kopiert wird, worauf die Entfernung oder Zerstörung des Negativs erfolgt, ohne den nunmehr mit dem Positiv verbundenen Raster gegen dieses zu verschieben.

Verfahren zum Einätzen von auf lichtempfindlichen Asphaltschichten kopierten photographischen Bildern in die Unterlage von A. Dillmann (D. R. P. Nr. 191 369) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Bildschicht nach dem Kopieren mit Terpentinöl

übergossen und unmittelbar darauf in das mit Alkohol versetzte Ätzbad eingeführt wird.

Verfahren zur Wiedergabe von Bildern auf telegraphischem Wege mittels zwei gleichen, gleichförmig bewegten Walzen o. dgl. von R. Leth (D. R. P. Nr. 182055) ist dadurch gekennzeichnet, daß das wiederzugebende Bild auf der metallischen und mit Joddämpfen behandelten Oberfläche der Aufgabewalze auf photographischem Wege entwickelt und nach Überziehen der vom Lichte getroffenen Stellen mit Quecksilber die Walze über eine nicht leitende Farbenschicht gerollt wird, welche nur an den nicht belichteten Stellen haftet, von welchem Bilde auf bekannte Weise die Wiedergabe durch den Strom herbeigeführt wird.

Das Verfahren der elektrischen Fernphotograhie oder Bildtelegraphie besteht nach A. Korn (Z. Ingen. 1908, 548) darin, Photographien auf telegraphischem Wege zu übertragen. Die zu übertragende Photopraphie wird in der Form eines durchscheinenden Films auf einen Glascylinder gewickelt und das Licht einer Nernstlampe mit Hilfe einer Linse auf einen kleinen Teil der Photographie zusammengedrängt; das Licht durchdringt die Photographie und den Glascylinder und wird durch ein im Innern des Cylinders befindliches gänzlich reflektierendes Prisma auf eine Selenzelle am Boden des Cylinders geworfen. Die Selenzelle wird auf diese Weise mehr oder weniger belichtet, je durchlässiger die Photographie an dem von dem Lichtbündel durchsetzten Element ist, d. h. je nach der Tönung der Photographie an der betreffenden Stelle. Der Cylinder wird durch einen Elektromotor in gleichmäßige Drehung versetzt, und zwar mit Hilfe einer Schraube auf der Achse derartig, daß er sich nach jeder Drehung, ähnlich wie eine Phonographenwalze, ein wenig in der Richtung seiner Achse verschoben hat. Auf diese Weise werden alle Teile der Photographie zeilenweise zwischen der Lichtquelle und der Selenzelle vorbeigezogen, und wenn man durch diese Selenzelle den Strom einer Batterie zu einem entfernten Empfangsorte wandern läßt, so werden diese Ströme in ihrer Stärke fortlaufend den Tönungen der Photographie an den vom Lichte durchsetzten Teilen entsprechen. In dem Empfangsapparat handelt es sich darum, die nach und nach eintreffenden Ströme zur Wiedergabe des Bildes zu verwenden. Die Einrichtung des Empfängers ist der des Gebers einigermaßen gleich: Wiederum läuft ein Cylinder in gleicher Weise (synchron) wie der Gebecylinder um, und die Strahlen einer Nernstlampe werden mit Hilfe von Linsen auf einen kleinen Teil des auf den Empfangscylinder aufgewickelten lichtempfindlichen Films zusammengedrängt. Die Frage, um deren Lösung es sich handelt, ist, die Stärke dieses auf den Empfangsfilm fallenden Lichtes entsprechend der Stärke der vom Geber kommenden Ströme zu schwächen. Zu diesem Zwecke werden diese Ströme, die in ihrer Stärke der Tönung der entsprechenden Teile im Geber entsprechen, durch ein sogenanntes Saitengalvanometer gesandt, ein Instrument, das in etwas anderer Form übrigens schon vielfach in der Physik zur Messung schwacher Ströme gebraucht wird. Ein solches Saitengalvanometer besteht in seiner gewöhnlichen Form aus einem dünnen Metallfaden, der zwischen den Polen eines Magneten ausgespannt ist und, wenn man einen elektrischen Strom durch den Metallfaden sendet, durch die magnetischen Kräfte in der Ebene senkrecht zu den Kraftlinien des Magnetes abgelenkt wird. Bei den für die Fernphotographie benutzten Saitengalvanometern sind zwischen den Polen eines kräftigen Elektromagneten zwei Metallfäden gespannt, in deren Mitte ein ganz kleines Aluminiumblättchen befestigt ist, das entsprechend den vom Geber durch die Linie und die beiden Metallfäden gesandten Strömen mehr oder weniger in der Ebene senkrecht zu den Kraftlinien des Magnetes abgelenkt wird. Es wird nun das Licht der Nernstlampe im Empfänger mittels einer Linse auf dieses winzig kleine Aluminiumblättchen in dem Saiten-

galvanometer zusammengedrängt und mittels einer weiteren kleinen Linse ein Bild des Blättchens auf eine Öffnung im Empfangskasten geworfen, in dem der Empfangsfilm umläuft. Je nach der Ablenkung des Aluminiumblättchens in dem Saitengalvanometer bedeckt der Schatten des Blättchens mehr oder weniger die in den Empfangskasten führende Öffnung, und wenn man nun das durch die Öffnung tretende Licht wieder durch eine kleine Linse auf einen Teil des Empfangsfilms zusammendrängt, so wird diese Stelle des Films mehr oder weniger Licht erhalten, je nach der Ablenkung des Aluminiumblättchens in dem Saitengalvanometer, d. h. je nach der Stärke der vom Geber kommenden Ströme, also schließlich entsprechend den Tönungen der Teile in der Geberphotographie. Wenn dabei die beiden Cylinder im Geber und Empfänger synchron umlaufen, muß offenbar die Photographie auf dem Empfangsfilm wiedergegeben werden.

V. Gruppe.

Sonstige organisch-chemische Industrie.

Fette und Schmiermittel.

Verfahren zur Wiedergewinnung von Lösungsmitteln bei der Extraktion fetthaltiger Stoffe, wobei die Lösungsmittel nur unmittelbar unter ihrem Siedepunkt gekühlt werden, von H. Kirchner (D. R. P. Nr. 178185), ist dadurch gekennzeichnet, daß die flüssigen Produkte so tief unter den Flüssigkeitsspiegel eines Scheidegefäßes geleitet werden, daß die Flüssigkeitssäule dem größten in dem Kühler vorhandenen Gasdruck das Gleichgewicht hält, zu dem Zwecke, die Kondensate an beliebigen Stellen des Kühlers auch dann ablassen zu können, wenn sie unter dem Gasdruck im Kühler stehen.

Verfahren zur Extraktion von Fetten aus ihren Gemischen mit Seifen und Salzen, Oxyden oder anderen anorganischen Stoffen von H. Breda (D. R. P. Nr. 181400) ist dadurch gekennzeichnet, daß als Extraktionsmittel an Stelle von Aceton seine zwischen 67 und 170° siedenden Homologen bei solchen Temperaturen verwendet werden, daß eine Mitlösung der Seifen nicht stattfindet. Das Verfahren kann kalt, auch warm ausgeführt werden, jedoch hat die letztere Arbeitsweise ihre Grenze in der Tatsache, daß die höheren Acetonhomologen bei erhöhter Temperatur meist zur Totallösung des Gemenges aus Fetten und Salzen bez. Seifen neigen. In diesem Falle muß die Extraktion kalt ausgeführt werden.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 181401) werden die höher siedenden Homologen des Acetons bei solcher Temperatur angewendet, daß außer den Fetten auch die Seifen sich lösen, worauf letztere dann durch Abkühlen wieder ausscheiden. Es wurde gefunden, daß die Trennung sich glatt bewerkstelligen läßt, wenn von einer Eigenschaft der höher siedenden Acetonhomologen Gebrauch gemacht wird, welche diese vom Aceton dadurch wesentlich unterscheidet, daß die ersteren bei höherer Temperatur gleichzeitig auch Lösungsmittel für die Seifen sind. Die Trennung wird daher so bewerkstelligt, daß das gesamte Gemisch von Fetten, Seifen o. dgl. der Einwirkung der höher siedenden Acetonhomo-

logen bei hoher Temperatur unterworfen wird. Hierbei löst sich das Gemisch von Seifen und Fetten auf und diese Lösung wird dann von etwa sonst ungelöst bleibenden mineralischen u. dgl. Stoffen getrennt und abkühlen gelassen. Beim Abkühlen scheidet sich die gesamte Seife ab und es hinterbleibt eine alles Fett enthaltende Lösung, aus der das Fett in bekannter Weise weiter gewonnen wird.

Als Lösungs- und Extraktionsmittel empfiehlt das Konsortium für elektrochemische Industrie in Nürnberg (Chemzg. 1907, 1095) die aus Acetylen mit Chlor hergestellten Verbindungen:

Dichloräthylen (sym.) . .	$C_2H_2Cl_2$,	Siedep.	55°,	spez. Gew.	1,25
Trichloräthylen	C_2HCl_3,	„	88°,	„ „	1,47
Perchloräthylen	C_2Cl_4,	„	121°,	„ „	1,62
Tetrachloräthan (sym.) . .	$C_2H_2Cl_4$,	„	147°,	„ „	1,60
Pentachloräthan	C_2HCl_5,	„	159°,	„ „	1,70

Die Verbindungen sind unentzündlich und bieten keine Explosionsgefahr. — Die drei Äthylenderivate Dichloräthylen, Trichloräthylen und Perchloräthylen verhalten sich auch bei Gegenwart von Wasser so gut wie indifferent gegen Eisen, Kupfer, Blei und Zink. Dichloräthylen, Trichloräthylen und Perchloräthylen können also unbedenklich in eisernen Apparaten verwandt werden. Auch die Gegenwart von Fetten, Ölen und von Stearinsäure beeinträchtigt die Haltbarkeit eiserner Apparate nicht. Blei wird von Tetrachlorkohlenstoff mehr angegriffen, als Eisen von Trichloräthylen. — Tetrachloräthan und Pentachloräthan sind gegen Schmiedeisen bei Gegenwart von Wasser empfindlich, während Gußeisen nur einem sehr geringen Angriff unterliegt. Diese beiden Präparate sind ferner gegen Alkali empfindlich. Sie gehen beim Erhitzen mit Kalkbrei, sowie mit anderen alkalischen Flüssigkeiten unter HCl-Abspaltung in die entsprechenden ungesättigten Verbindungen über. — Von den genannten Verbindungen eignet sich besonders das Trichloräthylen, dessen Siedepunkt dem des Benzins nahe liegt und dessen Preis (auf gleiche Volumina berechnet) nur um ein geringes höher ist als der des Tetrachlorkohlenstoffs, hervorragend zu Extraktionszwecken. Das mit Trichloräthylen in schmiedeisernen Apparaten extrahierte Fett ist völlig geruchlos. Das Trichloräthylen ist mit Wasserdämpfen leicht und vollständig und ohne jeden Rückstand überzutreiben. Die Verluste sind daher niedrig. Die Verdampfungswärme des Trichloräthylens beträgt 58 w für 1 k, also rund $^1/_{10}$ von der des Wassers. Seine Löslichkeit in Wasser bei Zimmertemperatur ist von derselben niedrigen Größenordnung wie die des Tetrachlorkohlenstoffs. Ein weiterer Vorzug des Trichloräthylens ist seine Unschädlichkeit in gesundheitlicher Beziehung. Narkotische Wirkungen, wie sie Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff in hohem Maße hervorrufen, wurden beim Arbeiten mit Trichloräthylen niemals wahrgenommen. Dichloräthylen und Perchloräthylen stehen in ihrer lösenden Eigenschaft dem Trichloräthylen sehr nahe. Erstere Verbindung kommt besonders als

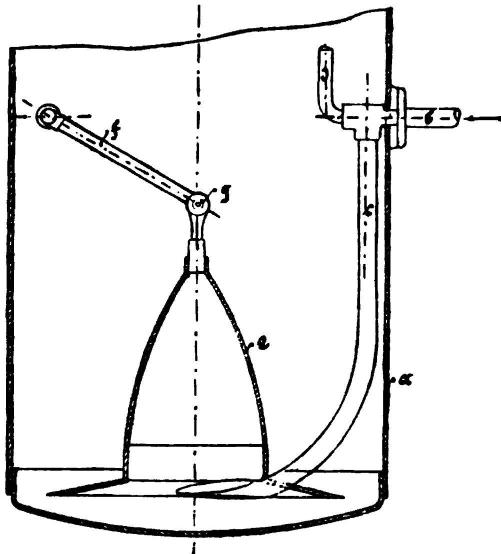
Ersatz für Äther in Betracht. — Tetrachloräthan zeigt gleichfalls ein hervorragendes Lösungsvermögen für Fette, Öle und Harze.

Die Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff empfiehlt die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron (Chemzg. 1907, 326). Der Hauptvorzug des Tetrachlorkohlenstoffes liegt in seiner Unbrennbarkeit und der daraus folgenden Explosionssicherheit. Diese beiden Eigenschaften bringen es mit sich, daß ein Tetrachlorkohlenstoff-Extraktionsbetrieb überall konzessioniert werden kann. Im Gegensatz hierzu sind die bisher üblichen Extraktionsmittel Petrolbenzin, Steinkohlenbenzin, Schwefelkohlenstoff gefährliche Körper, welche den Extraktionsbetrieb mit hohen Feuerversicherungsprämien belasten. Vor Benzin bietet der Chlorkohlenstoff außerdem noch den Vorteil, ein einheitlich siedender Körper zu sein, so daß auch nach seiner Wiedergewinnung sein Lösungsvermögen für Fette und Öle, sowie seine physikalischen Eigenschaften durchaus unverändert bleiben. Der Wärmeverbrauch ist bei der Extraktionsarbeit mit Tetrachlorkohlenstoff ungefähr der gleiche, wie bei Benzin, was eine Nachrechnung der Wärmewerte der beiden Lösungsmittel ergibt. Zu Gunsten des Tetrachlorkohlenstoffs wird angeführt, daß beim Extrahieren mit Tetrachlorkohlenstoff in den meisten Fällen ein Arbeiten mit der warmen Flüssigkeit noch möglich ist, wo bei Benzin bereits mit den Dämpfen des Lösungsmittels extrahiert werden muß, weil schon bei verhältnismäßig niedrigem Feuchtigkeitsgehalt des Materials die Entfettungsarbeit des flüssigen Benzins eine unvollkommene ist. Hierdurch wird zu Gunsten des Tetrachlorkohlenstoffes eine Ersparnis an Heizdampf und Kühlwasser bewirkt. — Allen Vorzügen steht aber neben dem höheren Verkaufspreis als Hauptnachteil die Zersetzlichkeit des Tetrachlorkohlenstoffs bei Berührung mit den gewöhnlichen Metallen entgegen. Hauptsächlich die Metalle Eisen und Kupfer, welche sonst allgemein zum Aufbau von Extraktionsapparaten Verwendung finden, müssen als nicht genügend beständig gegen Tetrachlorkohlenstoff bezeichnet werden. — Versuche zeigten, daß haltbare Apparaturen zum Extrahieren mit Tetrachlorkohlenstoff stets aus homogen verbleitem oder homogen verzinntem Schmiedeisen aufgebaut werden müssen, da Nickelapparate zu teuer sind und größere nickelplattierte Eisenapparate bisher noch nicht hergestellt werden konnten. — Bekanntlich kosten 100 k Tetrachlorkohlenstoff bei Bezug größerer Mengen 60 Mk., während heute die gleiche Gewichtsmenge Benzin etwa 30 Mk. kostet. Es ist klar, daß eine Rentabilität mit einem teueren Extraktionsmittel nur erreicht werden kann, wenn in einer guten Apparatur sachgemäß gearbeitet wird. — Einmal soll aus der Apparatur vor dem Eintritt des Lösungsmittels mit einer Vakuumpumpe die Hauptmenge der Luft möglichst entfernt werden, damit dieselbe beim Entweichen nicht unnötige Mengen von Tetrachlorkohlenstoff mit wegführt; sodann soll die Entlüftung des ganzen Extraktionssystems durch Verschlüsse von Öl (z. B. Schmieröl oder Knochenöl) geschehen, welche den von der Luft mitgeführten Tetrachlorkohlenstoff zum größeren Teile

zurückhalten. Der Verlust an Tetrachlorkohlenstoff bei der Extraktionsarbeit beträgt nun z. B. bei Verarbeitung von Rohknochen 0,5 Proz. vom Gewichte der Rohknochen. Diese Zahl ist in längeren Versuchsreihen festgestellt worden; dieselbe wird aber voraussichtlich bei fortgesetztem Arbeiten im Großen noch weiter zurückgehen. Bei Anwendung von Benzin beträgt der Lösungsmittelverlust bei gut geleiteten Knochenextraktionsanlagen im Durchschnitt 0,8 Proz. — Als Hauptvorteil der Extraktion von Knochen mit Tetrachlorkohlenstoff hat sich herausgestellt, daß sowohl das gewonnene Knochenfett als auch der gewonnene Leim von besserer Qualität sind als beim Benzinverfahren. Da die Entfettung der Knochen mit Tetrachlorkohlenstoff bei niedrigerer Temperatur als beim Benzin durchgeführt wird, und da außerdem die Entfernung des Lösungsmittels mit Dampf leicht von statten geht, werden bei diesem Verfahren die Knorpel- und Leimsubstanzen vollständig erhalten. Hierdurch wird aber sowohl eine Mehrausbeute als auch eine bessere Qualität an Leim erzielt. Ferner ist es bekannt, daß Benzinknochenfett im Marktpreis etwa 4 Mk. niedriger steht, als das nach dem alten Verfahren, d. h. durch Auskochen mit Wasser gewonnene Naturknochenfett. Einmal lassen sich die hochsiedenden Anteile des Benzins nicht völlig aus dem Fett entfernen, sodann löst aber Benzin faulige und in Zersetzung übergegangene Substanzen mit auf, so daß diesem Fett ein übler Geruch und eine dunkle Farbe eigen sind. Alle diese Nachteile fallen bei Benutzung von Tetrachlorkohlenstoff weg.

Fettabscheider. Nach F. Otte (D. R. P. Nr. 192988) ist der Behälter *a* (Fig. 38) ein geschlossenes Dampfgefäß, in welchem die fetthaltigen Flüssigkeiten aus einem anderen Gefäße durch Rohrleitung *b*, *c* unter Dampfdruck eingeleitet werden. Um den Dampf, der aus dem Nebengefäße meistens in den Behälter *a* mitgerissen wird, nicht unter die Haube gelangen zu lassen, befindet sich im Innern des Behälters an der Rohrleitung *b*, *c* ein nach oben abzweigendes Rohr *d*, durch welches der mitgerissene Dampf in den Behälter *a* nach oben geleitet wird, während die Flüssigkeit vermöge ihrer spezifischen

Fig. 38.



Schwere nach unten unter die Haube fließt. Die Haube *e* reicht bis in das Wasser, welches sich dauernd auf dem Boden des Behälters *a* befindet. Die unter die Haube gedrückte Flüssigkeit findet nun getrennt vom Dampf Zeit, sich vermöge der Differenz in den spezifischen Gewichten in ihre Bestandteile zu zerlegen, und wird so beim Öffnen des außen an der Rohrleitung *f* befindlichen Hahnes *i* das spezifisch leichtere Fett sofort nach Einlauf in den Behälter unter dem inneren Dampfdruck kontinuierlich abgezogen und so der längeren Einwirkung des Dampfes entzogen, wodurch außer vielen anderen Vorteilen das Dunkelwerden des Fettes vermieden wird.

Walkerde zum Bleichen von Ölen bespricht C. L. Parsons (J. Amer. 29, 598).

Himbeerkernöl. Nach R. Krzizan (Z. öffentl. 1907, 263) enthalten Himbeerkerne etwa 14,6 Proz. eines fetten, stark trocknenden Öles. Im nichtverseifbaren Anteil sind etwa 0,7 Proz. Phytosterin enthalten. Aus der Verseifungszahl berechnet sich ein Glyceringehalt von 10,46 Proz. Die flüssigen Fettsäuren bestehen der Hauptsache nach aus Linol- und Linolensäure. Erstere Säure überwiegt jedoch ganz bedeutend. In untergeordnetem Maße sind dann noch vorhanden Ölsäure und Isolinolensäure; flüchtige Säuren fehlen vollständig. — Auch Brombeerkernöl ist nach Versuchen desselben (Chem. Rev. 1907, 7) stark trocknend.

Baumwollsamenöl besteht nach V. J. Meyer (Chemzg. 1907, 793) zu etwa 70 Proz. aus Palmitin.

Das Vorkommen von Dierucin im Rüböl bespricht C. L. Reimer (Ber. deutsch. 1907, 256).

Rohprotein in Cocosölen untersuchte J. Freundlich (Chem. Rev. 1907, 302).

Canariumfett. Nach P. Pastrovich (Chemzg. 1907, 781) wird der zu den Burseraceen gehörige mächtige Baum Canarium commune L. in Niederländisch-Indien seiner Samenkerne, der Javamandeln, wegen kultiviert, welche von den Eingeborenen gegessen werden. Aus den Samenkernen konnten durch Extraktion mit Petroläther 65,73 Proz., durch Pressen 56,12 Proz. Öl gewonnen werden; die Preßkuchen zeigten einen angenehmen kakaoähnlichen Geruch. Das erhaltene Öl ist hellgelb, geruchlos, von angenehmem, reinem Geschmack und dürfte sich zur Verwendung als Speisefett sehr gut eignen; es erstarrt bei 17° und scheidet nach längerem Stehen kugelförmige Aggregate von festeren Anteilen ab. Im Capillarröhrchen schmilzt es bei 18° zu einer schwach opalisierenden Flüssigkeit, welche erst bei 28° vollkommen klar wird. Das Fett gibt weder die Halphensche noch die Baudouinsche Reaktion. Die unlöslichen Fettsäuren des Javamandelöles bestehen daher näherungsweise aus Palmitinsäure 29,5, Stearinsäure 15,0, Ölsäure 43,0, Linolsäure 12,5 Proz.

Die Njave-Butter oder das Njari-Öl stammt nach K. Wedemeyer (Chem. Rev. 1907, 35) von den Samen eines zur Familie der

Sapotaceae gehörenden Baumes. Die Samen enthalten etwa 50 Proz. eines butterartigen Fettes.

Tengkawangfett. Nach O. Sachs (Chem. Rev. 1907, 277) findet sich unter dem Namen Tengkawangfett oder Borneotalg im Handel ein Pflanzenfett, das aus dem Fleische der Früchte von sechs Baumarten gewonnen wird. Vor dem Jahre 1878 wurde das Fett nur von Borneos Westküste ausgeführt, seit langem aber ist Singapore der Haupthandelsplatz, wo das Fett der Tengkawang-Bäume in großen Mengen und manchmal auch das getrocknete Fleisch der Früchte zum Markte kommt. Im allgemeinen ist die Verschiffung von Fett nach Europa sehr groß, die von Nüssen sehr gering. Am geschätztesten ist das Fett aus Shorea stenoptera. Die Früchte enthalten etwa 50 Proz. Fett von hellgrüner Farbe. — Pontianak ist die beste Sorte, Saravak etwas geringer; beide sind harte Fette, die den ersten vier Baumarten entstammen und wegen ihres großen Stearingehaltes sehr hoch geschätzt sind. Der Siak-Talg, als der weichere und weniger wertvolle Pflanzentalg, steht hinsichtlich des Stearingehaltes bedeutend nach. Öfters findet sich auch der Siaktalg unter dem Namen Illipefett im Handel. — Die Fette werden von den Eingeborenen zu Beleuchtungszwecken benutzt. Mit Harz vermengt dienen sie zum Anstreichen der Schiffe und endlich werden sie, aber nur in geringerem Maße, zur Zubereitung von Speisen verwendet.

Karitébutter ist ein aus den Kernen der Früchte von Butyrospermum Parkii, eines in Westafrika [1]) vorkommenden Baumes, gewonnenes Öl. Die Kerne enthalten etwa 50 Proz. Fett; aus den Kernen werden 36 Proz. Karitébutter gewonnen. Der Schmelzpunkt der Karitébutter liegt bei 30°. Das Öl wird von den Eingeborenen in primitiver Weise gewonnen, indem sie die Früchte in Gärung kommen lassen, wobei eine teigartige Masse entsteht, aus der das Fett durch kochendes Wasser ausgezogen wird. Durch Dekantieren erhält man die beste Sorte Karitébutter. (Seifenf. 1907, 532.)

Verfahren zur Herstellung von Fettmischungen von J. Lifschütz (D. R. P. Nr. 185 987) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Knochenkohle mit Wollfettlösungen behandelt, bis deren Aufnahmefähigkeit für die wasserabsorbierenden Wollfettanteile erschöpft ist, und die so gesättigte Knochenkohle mit frischen Wollfett- oder anderen Fettlösungen extrahiert. — 200 k eines gut wasserabsorbierenden Wollfettes werden in 10 bis 15 hl Benzin gelöst und über geglühte und gut gereinigte Knochenkohle etwa 6 Stunden (am besten in der Wärme) stehen gelassen. Nachdem die Lösung abgelassen und die Knochenkohle mit warmem Benzin abgespült ist, wird die Kohle, in der die wasserabsorbierenden Wollfettteile verblieben sind, mit einer 10- bis 15proz. Lösung des mit den betreffenden Stoffen anzureichernden

1) Wohl auch für die deutschen Kolonien geeignet. Vgl. F. Fischer: Die Industrie Deutschlands und seiner Kolonien. 2. Aufl. (Leipzig 1908).

Fettes beschickt und in obiger Weise stehen gelassen. Nach Ablassen und Abdestillieren der Lösung findet man, daß das Fett einen Teil der in der Kohle befindlichen Stoffe der Kohle entzogen hat. Dieses wird so lange mit frischen Lösungen wiederholt, bis die Kohle fast alle zurückgehaltenen Stoffe an die Fettlösungen abgegeben hat. Der in der Kohle etwa noch verbliebene Rest der genannten Stoffe kann sodann nach dem Verfahren des Pat. 163 254 auch noch leicht gewonnen werden.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 190 959) der Norddeutschen Wollkämmerei & Kammgarnspinnerei werden 10 bis 15 Teile des wollfetthaltigen Produktes, z. B. Wollfettsäure, in 85 bis 90 Teilen Benzin gelöst und über gut gereinigter Knochenkohle etwa 6 Stunden (am besten in der Wärme) stehen gelassen. Die nach dem Ablassen der Lösung zurückgebliebene und mit Benzin abgespülte Knochenkohle, in der die wasserabsorbierenden Wollfettteile verblieben sind, wird in derselben Weise mit Fettlösungen ausgezogen, wie sie in dem Beispiel des Hauptpat. 185 987 beschrieben worden ist.

Verfahren zur Darstellung wässeriger, konsistenter oder flüssiger, in der Kälte und Siedehitze beständiger Emulsionen aus Fettstoffen aller Art von K. Siemsen (D. R. P. Nr. 188 712) ist dadurch gekennzeichnet, daß die zu emulgierenden Stoffe mit einer Mischung von Amiden der höheren Fettsäuren oder den entsprechenden Acidylderivaten aromatischer Basen oder beider mit Wasser und einem Alkalisalz einer höheren Fettsäure erhitzt werden. — Zur Herstellung einer konsistenten, gelb gefärbten Ölemulsion aus Stearinsäureamid und dunklem, schwerem Cylinderöl:

400 g	Stearinsäureamid werden mit
240 „	eines Natronsalzes einer höheren Fettsäure und
4000 „	Wasser gekocht; in die solcher Art erhaltene milchige Flüssigkeit werden
2000 „	schweres Cylinderöl und
4000 „	heißes Wasser eingegossen.
10640 g.	

Diese Mischung wird durchgekocht, wobei das Mineralöl gänzlich homogen in der Emulsion sich verteilt. Zum Schluß wird die Masse kalt gerührt. Man erhält ein konsistentes Fett, das gelb gefärbt ist und etwa 20 Proz. Ölgehalt aufweist. — Zur Herstellung einer konsistenten, weißen Ölemulsion aus Stearinsäureamid und hellerem Schmieröl gilt dieselbe Vorschrift mit 2 k hellem Schmieröl. — Zur Herstellung einer leicht flüssigen, hellgelb gefärbten Emulsion aus Stearintoluidid und Wollfett:

300 k	Stearintoluidid und
350 „	eines Natronsalzes einer höheren Fettsäure werden mit
4000 „	Wasser gekocht; in die solcher Art erhaltene milchige Flüssigkeit werden
2000 „	neutrales Wollfett und
3350 „	heißes Wasser gegossen.
10000 k.	

Diese Mischung wird durchgekocht, wobei das Wollfett gänzlich homogen in der Emulsion sich verteilt. Man rührt kalt und erhält eine Flüssigkeit, die hellgelb gefärbt ist und 20 Proz. neutrales Wollfett enthält. — Herstellung einer dickflüssigen, hellgelb gefärbten Emulsion aus Stearinxylidid und Wollfett:

300 k Stearinxylidid und
350 „ eines Natronsalzes einer höheren Fettsäure werden mit
4000 „ Wasser gekocht; in die solcher Art erhaltene milchige Flüssigkeit werden
2000 „ neutrales Wollfett und
3350 „ heißes Wasser gegossen.
10000 k.

Diese Mischung wird durchgekocht, wobei das Wollfett gänzlich homogen in der Emulsion sich verteilt. Man rührt kalt und erhält eine dickfließende Masse, die hellgelb gefärbt ist und 20 Proz. neutrales Wollfett enthält. — Herstellung einer flüssigen, gelb gefärbten Ölemulsion aus Ricinolsäureanilid und Erdnußöl:

300 k Ricinolsäureanilid und
350 „ eines Natronsalzes einer höheren Fettsäure werden mit
4000 „ Wasser gekocht; in die solcher Art erhaltene milchige Flüssigkeit werden
2000 „ Erdnußöl und
3350 „ heißes Wasser gegossen.
10000 k.

Diese Mischung wird durchgekocht, wobei das Erdnußöl gänzlich homogen in der Emulsion sich verteilt. Man rührt kalt und erhält dann eine Flüssigkeit, die gelb gefärbt ist und 20 Proz. Erdnußöl enthält. Sämtliche Emulsionen lassen sich je nach der Art ihres Verwendungszweckes beliebig mit Wasser verdünnen.

Verfahren zur Herstellung wässeriger Emulsionen von schweren Kohlenwasserstoffen u. dgl. von J. P. van der Ploeg (D. R. P. Nr. 191399) ist dadurch gekennzeichnet, daß als emulsionierende Mittel stickstoffhaltige organische Basen, wie Pyridin, Chinolin oder Alkaloide angewendet werden, wobei durch gleichzeitigen Zusatz von Ammoniak oder wässerigen alkalisch reagierenden Lösungen anorganischer oder organischer Alkaliverbindungen eine schwach alkalische Reaktion der Lösung herbeigeführt wird. Zu 10 hk Kohlenwasserstoff, z. B. Petroleumrückstand, wird 1 k Alkaloid-, Pyridin-, Picocolin- oder Chinolinbase zugesetzt, sodann wässeriges Ammoniak oder wässerige alkalisch reagierende Lösungen anorganischer oder organischer Alkaliverbindungen in einer Verdünnung zugefügt, welche sich nach der spezifischen Zusammensetzung des verwendeten Petroleumrückstandes einerseits und der Alkaloide andererseits richtet und zwischen 3 und 15 Proz. variiert. Die Mischung erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur und ist nach dem Emulgieren sofort gebrauchsfertig.

Verfahren zur Abscheidung von Asphalt und asphaltartigen Stoffen aus Mineralölen und Mineralölrückstän-

den von C. Koettnitz (D. R. P. Nr. 191839) ist dadurch gekennzeichnet, daß zur Ausfällung jener Stoffe Essigsäureester, insbesondere Essigsäureäthylester, benutzt werden. Zur Ausführung des Verfahrens werden 10 hk normal abgetriebene Rohresiduen mit 10 bis 20 hk Essigsäureäthylester (die Menge wird für das betreffende Material durch einen Vorversuch bestimmt) innig gemischt und das Gemisch kurze Zeit der Ruhe überlassen. Die Asphaltstoffe fallen dabei sofort aus und werden in der wie beim Säuren üblichen Weise in einen Asphaltkessel abgezogen und dort durch schwache Erwärmung eventuell im Vakuum von etwa noch anhaftenden Essigätherresten befreit. Der Rückstand besteht aus einem tiefschwarzen wachsartigen Produkt, welches sich ganz vorzüglich zu Isolierzwecken eignet. — Das im Essigester gelöste Öl wird nach einem zweiten Kessel abgelassen, in welchem die Trennung beider Stoffe ebenfalls durch schwache Destillation geschieht. Da infolge des niedrigen Siedegrades des Essigesters eine Überhitzung ausgeschlossen ist, kann das Öl ohne jede Zersetzung erhalten werden. Das Essigesterkondensat beider Destilliergefäße wird in einem gemeinsamen, geschlossenen Gefäße gesammelt, um von neuem in angegebener Weise Verwendung zu finden. — Statt des Äthylesters können auch die homologen Ester der Essigsäurereihe benutzt werden, wie:

Essigsäureäthylester rein,
" propylester,
" butylester,
" amylester.

Das Verfahren zur Herstellung von in Benzin löslichen Schmierölen von D. Holde (D. R. P. Nr. 185690) besteht darin, daß man aus dem zu behandelnden Material zunächst durch eine tunlichst ohne Zersetzung (Kracken) geführte Destillation die Hauptmenge der abzudestillierenden Schmierölkohlenwasserstoffe entfernt. Man kann die Destillation z. B. unter Verwendung von Wasserdampf oder von Dampf und Vakuum vornehmen und erhält so einerseits ein asphaltfreies Destillat und andererseits einen mit in Benzin unlöslichem Asphalt beladenen mehr oder weniger zähen bez. harten Rückstand. Dieser Rückstand wird nun mit Flüssigkeiten behandelt, in denen der harte Asphalt unlöslich, die schweren Petroleumkohlenwasserstoffe und weichen Asphaltstoffe aber löslich sind. Man verwendet z. B. Petroleumäther oder leichtes Benzin, leichte Petroleumdestillate und dergl. Die Behandlung geschieht derartig, daß man die oben erwähnten Destillationsrückstände mit dem leichten Benzin u. s. w., z. B. der sechsfachen Menge, gut mischt, wobei besonders darauf zu achten ist, daß das Benzin u. s. w. möglichst zu allen Teilen des Rückstandes Zutritt erhält. Man begünstigt die Einwirkung durch Erwärmen und durch Rühren. Nachdem die Einwirkung genügend lange Zeit stattgefunden hat, so daß die benzinlöslichen Bestandteile des Rückstandes ganz ausgezogen sind, trennt man die erhaltene Lösung von dem Rückstande und destilliert das Lösungsmittel ab. Der hierbei verbleibende Rückstand wird mit dem

geeigneten Schmieröldestillate gemischt. Man erhält dann ein in Benzin mit hellbrauner Farbe vollkommen oder nahezu vollkommen lösliches, für Schmierzwecke außerordentlich geeignetes Öl. — In dieser Weise gelingt es, ohne nennenswerte Verluste an Schmierölsubstanz den harten, in Benzin unlöslichen Asphalt aus asphaltreichen Rohölen, flüssigen und zähen oder harten Rückständen zu entfernen. Man kann also durch geeignete Mischung mit anderen Ölen zu jeder Zeit in Benzin mit heller Farbe lösliche Schmieröle herstellen. — Um an Benzin und dergl. zu sparen, wird man die Behandlung mit dem Lösungsmittel portionsweise vornehmen, indem man zunächst kleinere Ölmengen mit Benzin u. s. w. behandelt, aus der gewonnenen Lösung das Benzin abdestilliert und das so wiedergewonnene Benzin zur Behandlung neuer Portionen verwendet.

Verfahren zur Herstellung eines Schmiermittels aus Graphit und Mineralölen für Hähne an Dampfkesseln, Dampf- und Heißwasserleitungen u. dgl. von K. v. Koeppel (D. R. P. Nr. 189 271) ist dadurch gekennzeichnet, daß Graphit mit einer geringen Menge etwa 6 bis 10 Proz. neutralen, hohe Siedetemperaturen besitzenden Mineralölen und ähnlichen Kohlenwasserstoffen angefeuchtet und dann unter hohem Druck in Stangen-, bez. Patronen-, Kugel- und Tabletten- oder ähnliche Form gepreßt wird. Man feuchtet reinen Graphit mit nur etwa 6 bis 10 Teilen neutralen, hohe Siedetemperaturen besitzenden Mineralölen und ähnlichen Kohlenwasserstoffen an und formt unter einem hohen Druck von etwa 10 Atm. zu Stangen, Würfeln, Kugeln oder Tabletten. Es wird also jedes Ausglühen vermieden und dadurch die vorzügliche Schmierfähigkeit des Graphits, speziell des Flockengraphits erhalten. Ferner wird die Verwendung aller klebrigen, in der Kälte erstarrenden Bindemittel, wie Wachs, Ceresin, Gummi, Harz u. s. w. vermieden. Gerade diese Mittel sind es, welche die Beweglichkeit der teilweise oder ganz erkalteten Maschinenteile, wie z. B. der Hahnküken, so sehr erschweren, daß in den Hahnköpfen Brüche bekanntlich entstehen, welche dann bei Aufnahme des Betriebes zum Abreißen und zur Herbeiführung zahlreicher Unglücksfälle führen. — Durch den hohen Druck, der bei der Fabrikation des Hahnfettes in Anwendung kommt, wird es ermöglicht, die reinste Flocke mit reinem Kohlenwasserstoff zu einer festen Masse zu binden, die dann ohne Gefahr des Verbrennens an den Händen u. s. w. in die Schmierkanäle der Hahnküken eingeführt werden kann. Ohne den hohen Druck müßte der Ölzusatz, wie bei den bisher bekannten, ausschließlich aus Graphit und Mineralöl bestehenden Hahnschmieren höher genommen werden, da sonst die Mischung in der Hand zerbröckeln oder zerfallen würde.

Verfahren zur Überführung von fettigem Graphit in eine mit Wasser und Öl gut mischbare Form von E. G. Acheson (D. R. P. Nr. 191 840) ist dadurch gekennzeichnet, daß man den Graphit mit einer tanninhaltigen Lösung oder einem Extrakt von Stroh behandelt. — Gute Resultate wurden bei Anwendung eines Ver-

hältnisses von 2 bis 10 Proz. Tannin zu der zu behandelnden Graphitmasse erhalten. Bei der Entflockung des Graphits wird Tannin in Form von Gallusgerbsäure in Wasser gelöst und die Lösung dem Graphit zugesetzt. Man kann auch das trockene Tannin dem Graphit beimengen und das Gemenge dann mit Wasser versetzen. Die erzielte Wirkung nimmt mit der Zeit zu. Diese kann aber dadurch abgekürzt werden, daß man eine ähnliche Lösung dem Graphit zusetzt und mit ihm einen weichen Teig bildet, den man mehr oder weniger ständig durchknetet. Es wurden dann innerhalb 2 Stunden gute Erfolge erzielt. Man kann also durch Umrühren oder Durchkneten des Gemenges des Entflockungsmittels mit dem Graphit die Zeit, innerhalb deren gute Resultate erzielt werden, verkürzen. Der so behandelte Graphit ist mit Wasser und Öl mischbar und wird von diesen in Suspension gehalten, kann also vorteilhaft als Schmiermittel Verwendung finden. So kann man ihn in wässeriger Suspension in den Cylinder einer Dampfmaschine bringen, in der gleichen Weise wie man bisher Öl mit Hilfe irgendeiner der bekannten Ölschmierapparate einbringt. Wird der entflockte Graphit in der angegebenen Weise in Dampfmaschinen eingebracht, in denen hohe Temperaturen herrschen, so wird das Wasser in Dampf verwandelt und der entflockte Graphit niedergeschlagen. Er dient dann an den Cylinderwänden als Schmiermaterial. Wird der entflockte Graphit mit Öl gemischt, so kann man ihn in Lager bringen, woselbst er sich über alle Teile gleichmäßig ausbreitet und eine sehr zufriedenstellende Schmierung bewirkt. — Wird der entflockte Graphit in einen Tiegel gebracht und auf Rotglut erhitzt und dann mit Öl gemischt, so setzt er sich schnell; er hat offenbar unter der Wirkung der Rotglut die Eigenschaften, die er durch das vorliegende Verfahren erlangt hat, wieder verloren. Ferner wurde gefunden, daß der entflockte Graphit, wenn er bei einer Temperatur von 100° vollständig getrocknet und dann mit Öl versetzt wird, nach einer bestimmten Zeit sich abzusetzen beginnt.

Verfahren zur Herstellung eines Schmiermittels für die inneren Teile von Kondensations-Dampfmaschinen von W. H. Knowles und L. Chapman (D. R. P. Nr. 189 950) ist dadurch gekennzeichnet, daß Graphit, der mit einem leichten Kohlenwasserstoff (leichtes Petroleum, Kerosen, Toluol, Xylol u. dgl.) getränkt ist, mit Glycerin zu einer Emulsion vermengt wird, zum Zweck, durch Ausnutzung der Kesselstein hindernden Eigenschaften des leichten Kohlenwasserstoffes und des Glycerins das Kondenswasser ohne Schaden in den Kreislauf geben zu können.

Vorrichtung zur Wiedergewinnung des Schmieröls aus dem Bilgenwasser der Societa per L'utilizzazione del Ricuperator d'Olio Camiz-Gobba (D. R. P. Nr. 176 957 u. 189 948) ist dadurch gekennzeichnet, daß an den wagrecht liegenden Saugrohren kurze, nach oben führende Röhrchen angeordnet sind, welche von unten offenen Hauben überdeckt sind und in einem bestimmten Abstand über dem Schiffsboden endigen.

Verharzte Produkte in Mineralölen. Nach Versuchen von D. Holde und R. Eickmann (M. Materialpr. 1907, 145) kann man die in den Erdölen vorkommenden Harze und ihre verschiedensten physikalischen und chemischen Abstufungen unverändert durch neutrale Lösungs- und Fällungsmittel oder durch ein neutrales Aufsaugungsmittel, wie es die feinverteilte Tierkohle ist, nahezu quantitativ abscheiden, andererseits kann man verfolgen, wie sich die Harze und die Asphalte in den Ölen (ähnlich wohl auch der Naturasphalt) allmählich durch Einschiebung von Sauerstoff oder Schwefel oder von Sauerstoff und Schwefel in das Ölmolekül unter Abspaltung von Kohlenstoff und unter starker Wegoxydation von Wasserstoff, bilden, daß aber auch Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff welche nur Schwefel als drittes Element enthalten, in den harzigen Stoffen (nicht in den öligen Anteilen) der schweren Erdöle vorhanden sein können. In Verbindung mit der Tatsache, daß die harzigen Stoffe der Mineralöle eine höhere Jodzahl als die rein öligen Anteile haben, ist anzunehmen, daß in den harzigen Anteilen auch stark ungesättigte Reste vorhanden gewesen sind, die zum Teil, vielleicht in längeren geologischen Perioden, durch Einwirkung von Schwefel in gesättigte geschwefelte Verbindungen umgewandelt worden, zum Teil aber noch ungesättigt geblieben sind.

Zinnchlorür als Reagens bei der Untersuchung von Fetten und Ölen bespricht Utz (Chem. Rev. 1907, 183).

Einfluß der Ranzidität auf die Baudouinsche Sesamölreaktion. Nach A. Lauffs und J. Huismann (Chemzg. 1907, 1023) soll man zur Prüfung von Fetten oder Fettgemischen auf Sesamöl nach Baudouin nie ohne weiteres die reinen, ausgeschmolzenen Fette, sondern stets Mischungen derselben mit etwa gleichen Mengen Baumwollsaatöl verwenden.

Zur Bestimmung der Verseifungszahl ist es nach Holde (Chem. Rev. 1907, 106) unwesentlich, ob man alkoholische Kali- oder Natronlauge anwendet.

Bestimmung der unverseifbaren Bestandteile in Fetten. Nach H. Schicht und K. Halpern (Chemzg. 1907, 280) werden 5 g Fett mit 25 cc absolutem Alkohol und 3 g festem Ätzkali, das in möglichst wenig Wasser gelöst wurde, $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wird die Seifenlösung mit 25 cc einer 10proz. Lösung von reinem KCl versetzt und viermal mit 200 cc eines Petroläthers, der keine über 60° siedenden Bestandteile enthält, ausgeschüttelt. Die Petrolätherauszüge werden, ohne weiter zu waschen, abgedampft, der Rückstand wird in 25 cc absolutem Alkohol gelöst, unter Zusatz von etwas Phenolphthalein mit Normallauge schwach alkalisch gemacht, worauf man die Flüssigkeit durch Zusatz von 25 cc KCl-Lösung von 10 Proz. verdünnt und mit 200 cc Petroläther ausschüttelt. Zur Entfernung der letzten Reste Seife aus der Petrolätherlösung wird dieselbe noch einige Male mit je 100 cc eines 50proz. Alkohols gewaschen. Die Waschwässer werden nacheinander mit 100 cc

Petroläther ausgeschüttelt, wozu man immer denselben Petroläther verwenden kann. Nachdem man zum Schlusse auch diese Lösung mit 100 cc Waschalkohol gewaschen hat, vereinigt man die Petrolätherauszüge, dampft sie im gewogenen Kölbchen ab und trocknet bis zur Gewichtskonstanz. — G. Meyer (das. S. 423) macht Bemerkungen dazu.

Versuche zur Molekularbestimmung von Fetten und Ölen wurden von W. Normann (Chemzg. 1907, 211) ausgeführt.

Fettanalyse. Nach W. Fahrion (Chemzg. 1907, 434) tritt beim Erhitzen der ungesättigten Fettsäuren Oxydation und Polymerisation ein: Säurezahl und Jodzahl sinken. Die Autoxydationsprodukte erhalten außer der Carboxylgruppe noch weiteren basischen Wasserstoff, so daß mit fortschreitender Autoxydation die Verseifungszahl steigt. Ferner spalten die Autoxydationsprodukte sekundär Wasser ab, was zu einem Gewichtsverlust und zur Entstehung geringer Mengen von Neutralkörpern (wahrscheinlich Lactonen) führt. Um die durch die Veränderung der Fettsäuren bedingten Irrtümer zu vermeiden, kann man dieselben entweder höchstens bei Wasserbadtemperatur trocknen und das mittlere Molekulargewicht aus der Verseifungszahl bestimmen, oder man wägt die Fettsäuren nicht als solche, sondern in Form der neutralen Kali- oder Natronsalze unter Berücksichtigung des verbrauchten Alkalis. Bei der Bestimmung des Unverseifbaren durch Ausschütteln der Seifenlösung ist der Petroläther dem Äther vorzuziehen.

Die Maumenésche Probe und die Jodzahlen einiger Öle untersuchte E. Richter (Z. angew. 1907, 1605).

Die Bestimmung der spezifischen Wärme von Öl auf elektrischem Wege empfiehlt Aufhäuser (Chem. Rev. 1907, 57). Das aus Messing bestehende Gefäß faßte z. B. 3 *l* und hatte zusammen mit dem Rührer, einem Messingfuß für den Hitzdraht, dem letzteren selbst und dem Thermometer einen Wasserwert von 97 w, d. i. bei 3 *l* Wasserfüllung nur 3,2 Proz. des Gesamtwasserwerts. An Öl konnte es dementsprechend fassen etwa 2200 bis 2500 g. Der Hitzdraht trug an seinen Enden je zwei Leitungsdrähte für das Ampèremeter im Hauptschluß und das Voltmeter im Nebenschluß. Der genaue Widerstand betrug konstant 1,397 Ohm, so daß man sehr gut auch mit nur einer elektrischen Messung (am besten Spannung) auskommen kann. Zur Speisung diente eine Batterie von rund 200 Watt, das ergibt nach dem Widerstand eine Schaltung von 12 Elementen, deren Stromstärke durch passende Vorschaltwiderstände reguliert war. Als Thermometer kam ein solches mit $^1/_{100}{}^0$ und Abschätzung der $^1/_{1000}$ zur Verwendung. Der Wärmeausgleich wurde durch einen Rührer beschleunigt und war 6 bis 8 Minuten nach Ausschaltung des Hitzedrahtes beendet.

Die Polenskesche Zahl zum Nachweis von Cocosfett untersuchte M. Siegfeld (Chemzg. 1907, 511).

Die Aussalzung der Cocosfettseifen zum Nachweis von Cocosfett empfiehlt R. Cohn (Chemzg. 1907, 855). Er findet,

daß die Alkalisalze der Laurin-, Myristin-, Palmitin- und Ölsäure durch Kochsalz leicht ausgesalzen werden, wohingegen die Seifen der Capryl- und Caprinsäure schwer aussalzbar sind und die Capronsäureseifen überhaupt nicht ausgesalzen werden. Danach ist die unvollständige Aussalzung der Cocosfett- bez. Palmkernölseifen bedingt durch den ziemlich erheblichen Gehalt dieser Fette an Glyceriden der Capron-, Capril- und Caprinsäure.

Die Beurteilung gelbgefärbter Cocosfette und Cocosfett-Präparate besprechen O. Sachs (Chem. Rev. 1907, 160) und G. Fendler (das. S. 243).

Die Cocosfettsäuren sind nach L. Paulmyer (Savonnerie 1907 Nr. 78) zusammengesetzt aus einer Mischung von 0,25 Proz. Capronsäure, 0,25 Proz. Caprylsäure, 19,50 Proz. Caprinsäure, 40 Proz. Laurinsäure, 24 Proz. Myristinsäure, 10,6 Proz. Palmitinsäure und 5,4 Proz. Ölsäure, wobei aber in Betracht zu ziehen ist, daß beim Zersetzen und Waschen größere Mengen Capron- und Caprylsäure verloren gingen, so daß der Gehalt an diesen Fettsäuren ein beträchtlich höherer sein wird (vgl. Chemzg. 1907, 333).

Die Verseifung des Bienenwachses untersuchte G. Buchner (Chemzg. 1907, 126, 570 u. 1085), — R. Berg (das. S. 537) und K. Dieterich (das. S. 987) die Untersuchung des Bienenwachses.

Die Untersuchung der Fischlebertrane beschreiben Henseval und J. Huwart (Chem. Rev. 1907, 191); darnach ist die Zusammensetzung der Trane sehr verschieden.

Die Valentasche Reaktion mit Dimethylsulfat zum Nachweis und zur Bestimmung von Teerölen in Gemischen mit Harzölen und Mineralölen und dessen Verhalten gegen fette Öle, Terpentinöl und Pinolin ist nach E. Graefe (Chem. Rev. 1907, 112) empfehlenswert.

Rüböl und dessen Verfälschung mit Waltran bespricht H. Milrath (Z. öffentl. 1907, 371). Bei der Prüfung der Rüböle auf Verfälschungen mit Waltran, dessen Anwesenheit in vielen Fällen schon am Geruche erkennbar ist, ist vor allem die Viscositätsbestimmung (man verwendet hierbei am besten eine größere Zweimarkenpipette und vergleicht mit anerkannt reinem Rüböl) und ferner die Reaktion mit sirupöser Phosphorsäure auszuführen.

Die technische Prüfung der Schmieröle beschreibt K. Stolzenburg (Chem. Rev. 1907, 239).

Die Bestimmung des Flammpunktes im offenen Tiegel erfolgt nach J. Marcusson (M. Materialpr. 1906, 218) bei Wagenölen entsprechend den Lieferungsbedingungen der Preußischen Staatsbahnen in halbkugelförmiger Schale bei vertikaler Eintauchung der Flamme, bei Maschinen- und Cylinderölen in flacher Sandbadschale bei horizontaler Flammenführung. Es werden geeignete Apparate beschrieben.

Die Ursache der optischen Aktivität des Erdöls untersuchte J. Marcusson (M. Materialpr. 1907, 124). Bei der Bildung der Schmieröle waren die ersten Umwandlungsprodukte der Fette wahrscheinlich nicht Leichtöle, entsprechend dem Englerschen Protopetroleum, sondern schmierölartige Stoffe, wie sie in Oleinen gefunden sind. Diese mögen sich dann im Laufe der Zeit vermöge ihrer doppelten Bindung (beobachtete Jodzahl 62 bis 69) zu noch zäheren z. B. cylinderölartigen Stoffen polymerisiert bez. kondensiert haben, teils infolge weiterer Steigerung des Druckes, vielleicht auch der Wärme, unter Spaltung in leichte Kohlenwasserstoffe übergegangen sein, während ein anderer Teil erhalten blieb. Es ist gelungen, durch Erhitzen unter Druck aus dem künstlichen Schmieröl leichte petroleumartige Destillate neben unzersetzten Schmierölanteilen zu gewinnen. Die ursprüngliche Jodzahl des Öles ging bei dieser Behandlung bis über die Hälfte zurück.

Die Vereinheitlichung der Untersuchungsmethoden von Mineralölen empfiehlt L. Singer (Chem. Rev. 1907, 1). Es wäre in erster Linie sehr zweckmäßig, wenn die amtlichen und staatlichen Versuchsanstalten miteinander übereinkämen, eine Reihe von Ölen zu untersuchen und die bei identischen Ölen erhaltenen Resultate miteinander zu vergleichen, um so an einer ganzen Reihe von Ölen der verschiedensten Provenienz die Maximal-Versuchsfehler zu konstatieren. Hierbei spielen ja auch erfahrungsgemäß die verschiedenen anderen Verhältnisse (Luftdruck u. s. w., sowie das persönliche Moment) eine nicht zu unterschätzende Rolle.

Zähigkeitsmesser. Gemäß der Vereinbarung zwischen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Charlottenburg, dem Königlich Preußischen Materialprüfungsamt in Groß-Lichterfelde-West und der Großherzoglich Badischen Prüfungs- und Versuchsanstalt in Karlsruhe gelten für die Prüfung von Englerschen Zähigkeitsmessern vom 1. April 1907 ab die nachfolgenden Bestimmungen.

Die Prüfung der Apparate erstreckt sich

1. auf die Abmessungen,
2. auf die Bestimmung der Ausflußzeit mit Wasser (Wasserwert).

1. Abmessungen und deren Fehlergrenzen.

a) Für das innen vergoldete Gefäß G:

		Fehlergrenze
Weite (innerer Durchmesser)	106 mm	± 1,0 mm
Höhe des cylinderischen Teils unterhalb der Markenspitzen m	25 mm	± 1,0 mm
Höhe der Markenspitzen über der unteren Röhrchenmündung	52 mm	± 0,5 mm

b) Für das Ausflußröhrchen A:

Länge	20 mm	± 0,10 mm
Weite (innerer Durchmesser) oben	2,90 mm	± 0,02 mm
unten	2,80 mm	± 0,02 mm
Der aus dem äußeren Gefäß unten hervorragende Teil des Röhrchens, Höhe	3,0 mm	± 0,3 mm
Breite	4,5 mm	± 0,2 mm

Zolltechnische Untersuchungsvorschriften für verschiedene Fette, Öle, Mineralöle u. s. w. — Unterscheidung des zum Genuß nicht geeigneten und des zum Genuß geeigneten pflanzlichen Talges:

Wenn bei der Zollabfertigung von pflanzlichem Talg, für den die Anwendung des Zollsatzes der Nr. 171 von 2 Mk. für 1 hk beantragt wird, nicht schon Farbe, Geruch, Geschmack und Verpackungsart mit Sicherheit erkennen lassen, daß die Ware zum Genuß nicht geeignet ist, so ist der Gehalt an freier Fettsäure durch Absättigen des in Ätherweingeist gelösten Fettes mit wässeriger Zehntel-Normalkalilauge zu bestimmen.

Zu dem Zwecke werden nach der Anleitung für die Zollabfertigung in einer Porzellanschale Teile des zu untersuchenden pflanzlichen Talges vorsichtig geschmolzen und 25 g davon in einem weithalsigen Erlenmeyerschen Kölbchen abgewogen. Ferner werden 25 cc Weingeist und 25 cc Äther in einem Meßcylinder abgemessen und gemischt und der Mischung ein oder zwei Tropfen einer weingeistigen Phenolphthaleinlösung (1 : 100), sowie soviel Tropfen einer wässerigen Zehntel-Normalkalilauge zugesetzt, bis schwache dauernde Rotfärbung eingetreten ist. Dieses nunmehr säurefreie Ätherweingeistgemisch wird sodann zu dem abgewogenen Fett in das Kölbchen gegossen. Nach erfolgter Lösung wird aus einer in Zehntelkubikcentimeter geteilten geeichten Bürette unter stetem Umschwenken des Kölbchens in kleinen Mengen oder tropfenweise solange wässerige Zehntel-Normalkalilauge zugesetzt, bis die bei jedesmaligem Eintropfen auftretende rote Färbung einige Minuten bestehen bleibt. Die Anzahl Kubikcentimeter der verbrauchten Zehntel-Normalkalilauge wird abgelesen und der Säuregrad des Fettes, d. i. die Anzahl Kubikcentimeter Normalkalilauge, die zur Sättigung von 100 g Fett erforderlich sind, berechnet. Werden z. B. auf 25 g des zu untersuchenden pflanzlichen Talges 3 cc Zehntel-Normalkalilauge (entsprechend 0,3 cc Normalkalilauge) verbraucht, so ist der Säuregrad $0,3 \times 4 = 1,2$. Übersteigt der Säuregrad die Zahl 4 nicht, so liegt zum Genuß geeigneter pflanzlicher Talg vor.

Der Wirkungswert der anzuwendenden Zehntel-Normalkalilauge ist von Zeit zu Zeit durch Titrieren mit Zehntel-Normalschwefelsäure zu überwachen, wobei nach Maßgabe des Abs. 2 der Anweisung zur Untersuchung des Essigs auf seinen Gehalt an Essigsäure zu verfahren ist.

Unter Verwendung von Fetten oder Ölen hergestellte Schmiermittel:

Für die Erkennung der als Schmiermittel nach Nr. 260 zum Satze von 12 Mk., antragsmäßig 7,50 für 1 Doppelzentner, zu verzollende Gemische von Fetten oder fetten Ölen mit Mineralölen oder Harzöl oder mit beiden nebeneinander (soweit sie nicht unter den zolltariflichen Begriff „Wagenschmiere“ fallen) und für ihre Unterscheidung von den ungemischten Fetten, fetten Ölen, Mineralölen oder Harzöl sind gemäß der Anleitung für die Zollabfertigung die nachstehend beschriebenen Verfahren einzuschlagen, wobei es sich empfiehlt, Waren von zähflüssiger Beschaffenheit vor der Prüfung auf dem Wasserbade durch Erwärmen dünnflüssiger zu machen.

Soweit die geruchliche Wahrnehmung einen sicheren Anhalt über den Hauptbestandteil der zu prüfenden Ware gibt, wird oftmals die Untersuchung auf die Anwendung eines der beiden folgenden Verfahren sich beschränken können, also z. B. bei deutlichem Vorwiegen des Geruches nach Fett oder fettem Öl auf Verfahren 1, bei deutlichem Hervortreten des Mineralöl- oder des Harzölgeruches auf Verfahren 2. In allen anderen Fällen ist dagegen der ganze Gang des nachstehend beschriebenen Untersuchungsverfahrens innezuhalten.

1. Zum Zwecke des Nachweises von Mineralölen oder Harzöl oder von beiden nebeneinander in Fetten oder fetten Ölen und zur Unterscheidung derartiger Gemenge von den ungemischten Fetten oder fetten Ölen wird eine Verseifungsprobe ausgeführt.

In einem Probierröhrchen wird ein erbsengroßes Stück festen Kalihydrats in 5 cc reinem Weingeist durch Aufkochen in Lösung gebracht. Zu der so hergestellten weingeistigen Kalilauge werden 3 bis 4 Tropfen der fraglichen Ware gegeben und damit etwa 2 Minuten lebhaft gekocht. Werden nun allmählich 1 bis 15 cc destilliertes Wasser zugesetzt und bleibt die Flüssigkeit hierbei klar, so liegt ein ungemischtes Fett oder ein ungemischtes fettes Öl vor. Tritt dagegen auf dem Wasserzusatz eine Trübung oder Abscheidung einer Ölschicht ein, so wird dadurch auf das Vorhandensein von Mineralölen oder Harzöl hingewiesen.

2. Zum Zweck des Nachweises eines Gehaltes an Fett oder fettem Öl in Mineralölen oder Harzöl oder in Mischungen beider und der Unterscheidung derartiger Gemische von den ungemischten Mineralölen oder dem ungemischten Harzöl wird es in vielen Fällen genügen, 3 bis 4 cc der zu prüfenden Ware in einem Probierröhrchen mit einem etwa 1 cm langen Stückchen festen Natronhydrats über freier Flamme während ungefähr 2 Minuten lebhaft aufzukochen und das Verhalten beim ruhigen Erkalten zu beobachten.

Um indessen auch geringe Beimischungen von Fett oder Öl nachzuweisen, wird wie folgt verfahren: In einem innen mit Schmelz belegten eisernen Topfe wird Paraffin zum Schmelzen gebracht und in dieses Paraffinbad ein Thermometer, sowie ein wie oben mit 3 bis 4 cc der fraglichen Ware und einem Stückchen festen Natronhydrats beschicktes Probierröhrchen bis über die Oberfläche der Ölprobe hineingehängt. Der Wärmegrad des Bades wird dann bei hellen Ölen bis auf 230°, bei dunklen bis auf 250° gebracht und auf dieser Höhe eine Viertelstunde erhalten. Das Probierröhrchen wird darauf herausgenommen, vom anhängenden Paraffin durch Abwischen befreit und zum ruhigen Erkalten beiseite gestellt.

Bleibt nun die nach einem der beiden soeben angeführten Verfahren mit festem Natronhydrat erhitzte Probe nach dem Erkalten flüssig, so ist damit die Abwesenheit von Fett oder fettem Öl festgestellt.

Erstarrt dagegen der Inhalt des Probierröhrchens nach dem Erkalten gallertartig unter Zusammenziehen oder trägt er an seiner Oberfläche Seifenschaum (oft sind beide Erscheinungen nebeneinander zu beobachten), so kann daraus noch nicht sofort auf einen Gehalt an Fett oder fettem Öl geschlossen werden, da auch bei fettfreien Harzölen zuweilen die Erscheinung des Erstarrens zu Gallerte nach dem Erhitzen mit festem Natronhydrat eintritt.

Zum Nachweis von Fett oder fettem Öl und zur Unterscheidung von fettfreiem Harzöl wird daher die gallertartig erstarrte Probe über freier Flamme zum Schmelzen gebracht, von dem Natronhydrat ab- und in eine Porzellanschale hineingegossen und darin nach dem Abkühlen mit etwa 50 cc Petroleumäther gut verrieben, bis alle nicht verseiften Bestandteile gelöst sind. Die ungelöst gebliebenen Anteile werden abfiltriert, auf dem Filter mit etwas Petroleumäther gewaschen und in 30 cc eines Branntweins mit einem Weingeistgehalte von 80 Gewichtsteilen in 100 aufgenommen. Hierzu werden nach dem Abheben von etwa oben schwimmendem Petroleumäther 3 cc einer Lösung von 10 g gekörntem Chlorcalcium in 90 g Branntwein mit einem Weingeistgehalte von 80 Gewichtsteilen in 100 zugefügt. Entsteht hierbei ein dicker, käsiger Niederschlag, so ist dadurch ein Gehalt an Fett oder fettem Öl festgestellt. Bei fettfreiem Harzöl dagegen tritt nach obigem Verfahren höchstens eine Trübung ein.

Für die Erkennung der Gemische von Mineralölen mit Harzöl und ihre Unterscheidung von den ungemischten Mineralölen oder dem ungemischten Harzöl dienen folgende Verfahren:

1. Zum Zwecke des Nachweises eines Gehaltes an Harzöl in Mineralölen werden in einem kleinen Scheidetrichter 2 cc des zu untersuchenden Öles mit 5 cc Essigsäureanhydrid gut durchgeschüttelt. Nach dem Absetzen wird das sich unten ansammelnde Essigsäureanhydrid durch den Hahn in ein Probierröhrchen abgelassen und unter äußerer Abkühlung in diesem mit einem Tropfen einer Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,53 versetzt. Die Gegenwart von Harzöl gibt sich durch eine hierbei eintretende rotviolette Färbung zu erkennen,

während ungemischte Mineralöle nur gelbliche bis bräunliche Färbungen verursachen.

2. Ein Gehalt an Mineralölen in Harzölen wird nachgewiesen, indem 2 cc des zu prüfenden Öles mit 20 bis 22 cc eines Gemisches von 10 Raumteilen eines Branntweins mit einem Weingeistgehalte von 91 Gewichtsteilen in 100 und einem Raumteil Chloroform in einem Probierröhrchen kräftig geschüttelt werden. Ungemischtes Harzöl löst sich in der angegebenen Menge Chloroformweingeist völlig auf. Die Gegenwart von Mineralölen macht sich dagegen durch eine durch Öltröpfchen verursachte Trübung oder eine sich absetzende Ölschicht bemerkbar.

Fettsäuren, Seife, Glycerin.

Neuerung in dem Verfahren zur Spaltung von Fettsäureestern in Fettsäuren und Alkohole nach Pat. 145413 der Vereinigten chemischen Werke, A.-G. (D. R. P. Nr. 188429) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Einwirkung der Fermente bei Anwesenheit von Säure unter Zusatz von Salzen des Mangans, Eisens, Aluminiums oder Zinks erfolgt. Für die technisch ausreichende Spaltung von z. B. 100 g Leinöl innerhalb 24 Stunden ist die Anwendung von etwa 5 g geschältem Ricinussamen und 0,15 g Essigsäure erforderlich. Man stellt nun eine Reihe von Flaschen auf, deren jede 100 g Leinöl und 30 g Wasser enthält. Nun fügt man zu Flasche (1) 5 g geschälten Ricinussamen und 0,02 g Essigsäure (d. h. eine genügende Menge Ferment, aber eine ungenügende Menge Säure), zu Flasche (2) 2 g geschälten Ricinussamen und 0,15 g Essigsäure (d. h. eine genügende Menge Säure, aber eine ungenügende Menge Ferment), zu Flasche (3) 2 g geschälten Ricinussamen und 0,02 g Essigsäure (d. h. eine ungenügende Menge Säure und eine ungenügende Menge Ferment). In die Flaschen 4 bis 6 füllt man genau dieselben Mengen Samen und Säure wie in die Flaschen 1, 2 und 3, fügt aber jeder der Flaschen 4 bis 6 noch $^1/_2$ g Mangansulfat hinzu. Wenn man nun nach 24 Stunden feststellt, welches Quantum Leinölsäure und Glycerin entstanden ist, so findet man, daß die Spaltungen in den Flaschen 1 bis 3 erheblich (durchschnittlich etwa um 20 Proz.) hinter den Spaltungen in den Flaschen 4 bis 6 zurückbleiben, so daß nur die letzteren eine technisch hinreichende Spaltungshöhe aufweisen. Es ergibt sich hieraus, daß das Mangansulfat sowohl eine ungenügende Fermentmenge wie eine ungenügende Säuremenge als auch eine Kombination beider derartig aktiviert, daß technisch befriedigende Resultate erzielt werden. Die wesentlichen Vorteile, die die Anwendung des Mangansulfats oder der anderen Salze mit sich bringen, liegen auf der Hand. Ersetzt man doch durch deren Verwendung die teils kostspieligen, teils durch ihre schwere Fällbarkeit störenden Reagenzien (Ferment und Essigsäure) durch ein billiges und aus dem Glycerin leicht zu entfernendes Reagens, ganz abgesehen von der erheblichen Abkürzung des Verfahrens und der dadurch bedingten Ersparnis an Raum, Apparaten und Betriebskapital. — Wenn man einen Pflanzensamen, z. B. Ricinussamen, mit Wasser zusammenbringt, so bilden sich allmählich saure

Produkte, die wahrscheinlich aus den Eiweißkörpern des Pflanzensamens herrühren und unter anderem aus Glykokoll, Asparagin sowie anderen Amidosäuren bestehen. Die Bildung dieser Säuren geht verhältnismäßig langsam vor sich, so daß erst nach mehreren Tagen das Samenwassergemenge eine stark saure Reaktion aufweist. Man kann aber die Bildung dieser Säuren dadurch erheblich beschleunigen, daß man dem Samenwassergemenge die erwähnten neutralen Metallsalze zugibt. Dann bilden sich in kurzer Zeit aus dem Samen derartig erhebliche Säuremengen, daß man dieselben zur technischen fermentativen Spaltung von Fetten und Ölen benutzen kann. Man nimmt dieselbe dann vor, indem man Samen, Wasser, Fett (Öl, Wachs) und Metallsalz zusammen einwirken läßt, ohne von vornherein Säure zuzusetzen. Die günstige Wirkung des Zusatzes von Mangansulfat und anderer Salze für die Beschleunigung der Fettspaltung bei der Säureentwickelung in dem Gemenge von Pflanzensamen und Fetten bez. Ölen ist aus folgendem Beispiel zu ersehen: Man füllt zwei Flaschen mit je 100 g Leinöl und 30 g Wasser. Der ersteren Flasche fügt man 4 g geschälten Ricinussamen bei, der zweiten Flasche das gleiche Quantum Ricinussamen und 0,5 g Mangansulfat. Man kann nun mit Leichtigkeit feststellen, daß, während in Flasche 1 die Spaltung des Leinöls erst nach 5 bis 6 Tagen technisch vollendet ist, in Flasche 2 die Spaltung bereits nach 1 bis 2 Tagen genügend fortgeschritten ist.

Verfahren zur Gewinnung von für die Verseifung von Ölen und Fetten sowie für andere Zwecke verwendbarem Protoplasma aus Ricinussamen. Nach M. Nicloux (D. R. P. Nr. 188 511) werden die vollständig oder teilweise von der Schale befreiten Ricinusölsamen zerdrückt und mit irgend einem Öl, vorzugsweise mit einem flüssigen Öl, z. B. Ricinusöl, behandelt. Das Gemisch wird zunächst durch ein grobmaschiges Filter, darauf durch ein feinmaschiges Filter filtriert, wobei man ein trübes Öl erhält. Der Rückstand wird gegebenenfalls noch einmal in dieser Weise behandelt, und das hierbei erhaltene trübe Öl wird dem erstmalig erhaltenen hinzugefügt. An Stelle der Ölsamen können auch die Ölkuchen verwendet und in gleicher Weise wie diese behandelt werden. — Das trüb ablaufende Öl wird schließlich geschleudert. Der hierbei gewonnene Bodensatz besteht aus zwei voneinander getrennten Schichten, nämlich einer unteren weißlichen, aus Zellenkernen mit Aleuronkörnern und einer oberen grauen Schicht, die frei von den vorerwähnten Stoffen ist und lediglich aus einem sehr feinkörnigen Protoplasma besteht. Augenscheinlich enthalten die Bestandteile beider Schichten (infolge des Schleuderns im Öl) noch eine gewisse Menge Öl. Die beiden Schichten lassen sich leicht mechanisch voneinander trennen. Das so gewonnene Protoplasma kann zur Verseifung von Ölen und Fetten sowie zu anderen Zwecken verwendet werden.

Verfahren zur Verseifung von Ölen und Fetten mittels Ricinussamen oder der Samenkörner anderer Pflanzen

oder mittels des aus Samenkörnern gezogenen Cytoplasmas. Nach M. Nicloux (D. R. P. Nr. 191 113) genügt, dem Gemisch der Samenkörner oder des Cytoplasmas mit dem Fett an Stelle angesäuerten Wassers eine gesättigte neutrale Lösung von Calciumsulfat hinzuzufügen, welche in Lösung eine gewisse Menge neutralen Magnesiumsulfats enthält, und deren verhältnismäßiger Betrag mit der Fettmenge variiert, aber niemals mehr als 5 von 1000 Teilen des Fettes beträgt. Um z. B. innerhalb 24 bis 28 Stunden von 1000 k Fett 90 Proz. zu spalten, wird vorteilhaft folgende Zusammensetzung gewählt: Calciumsulfat wird in 450 bis 500 k Wasser aufgelöst. Nach dem Auflösen werden 400 k der gesättigten Lösung abgegossen und letzterer sodann höchstens 5 k Magnesiumsulfat zugesetzt. — Unter den angegebenen Verhältnissen findet nicht nur die Verseifung regelmäßig statt, sondern die Salze zeigen auch eine aktivierende Wirkung; sie bewirken eine Verseifung, welche für eine gleiche Menge von Körnern oder Cytoplasma größer ist, als bei Verwendung von ausgesäuertem Wasser erzielt wird.

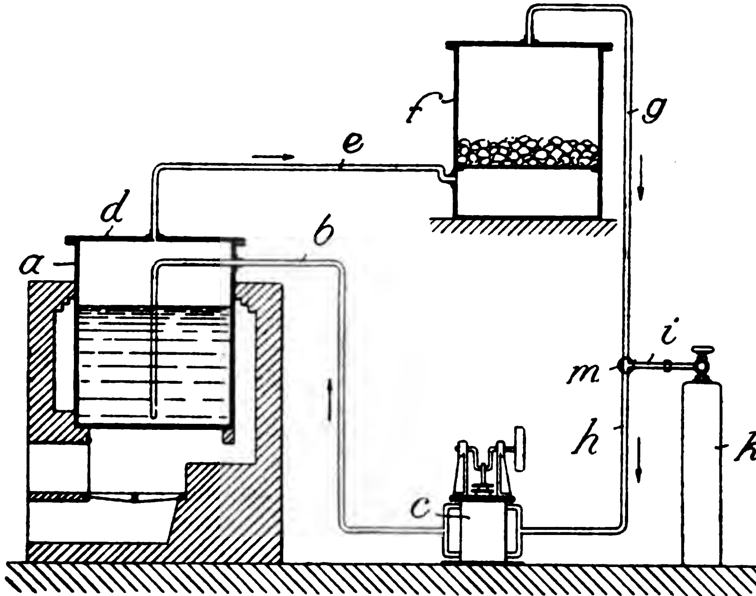
Fettspaltendes Enzym in der Kolanuß. Nach H. Mastbaum (Chem. Rev. 1907, 31) enthält die Kolanuß ein fettspaltendes Enzym, die Kolalipase, die sich dadurch von den bisher beschriebenen Pflanzenlipasen unterscheidet, daß ihre Wirkung durch verdünnte Säuren, wie schon durch Wasser allein, beträchtlich gehemmt oder vernichtet wird. — Die lipolytische Wirkung der Kola äußerte sich bei Olivenöl, Baumwollsamenöl, Sesamöl, Erdnußöl, Mandelöl, Nußöl, Ricinusöl, Purgueiraöl und Kakaobutter. — Bei der Einwirkung der Kola auf Olivenöl zeigte sich a) daß die Fettspaltung der Kolamenge, soweit sie geprüft wurde, annähernd direkt proportional ist; b) daß sie mit der Dauer der Digestion anfangs rasch zunimmt, nach einiger Zeit aber einen Gleichgewichtszustand erreicht; c) daß die Wirkung um so schwächer ist, je saurer das Öl ursprünglich war; d) daß sie bis zu 50° mit der Temperatur beträchtlich wächst; e) daß sie durch zweistündiges Erhitzen der Kola auf 104° vernichtet wird; f) daß die Wirkung nicht gestört wird durch die Anwesenheit von Chlornatrium, Chlorkalium, Bromkalium, Chlorbarium, Kaliumsulfat, Ammoniumsulfat, Kaliumferrocyanid, Kaliumpermanganat, Kaliumbichromat, Magnesiumsulfat, Ferrosulfat, Nickelsulfat, Kobaltsulfat, Mangansulfat, Zinksulfat, Kupfersulfat, Bleinitrat, Citronensäure, Weinsäure, Saccharose, Dextrose, Harnstoff und Benzol; daß sie gehemmt wird durch Cyankalium, Chlorcalcium, Quecksilberchlorür, Quecksilberchlorid, Natriumcarbonat (?), Wismutnitrat, Phosphorpentoxyd, Arsenik, Wasser, verdünnte Säuren, verdünnte Natronlauge, Alkohol und Chloroform; daß sie begünstigt wird durch Zusatz von Kaliumchromat, Salicylsäure, Äther und Petroleumäther. — Ein in seiner Wirkung ähnliches Enzym wie die Kolalipase findet sich in geringer Menge im Mais, in eßbaren Kastanien und Muskatnuß, in etwas größerer im Hafer, in beträchtlicher Menge im schwarzen Pfeffer. Als frei davon erwiesen sich Kaffee- und Kakaobohnen, Nüsse, Mandeln, Weizen, Roggen, Gerste, Malz und Bohnen.

Verfahren zur Zerlegung des aus Fetten und fetten Ölen gewonnenen Fettsäuregemisches in Ölsäure und feste Fettsäuren (Stearin- und Palmitinsäure) von F. Lanza (D. R. P. Nr. 191 238) ist dadurch gekennzeichnet, daß man das zerkleinerte Gemisch mit einer wässerigen Lösung von Sulfoölsäure behandelt. Rührt man das Fettsäuregemisch in hinreichend zerkleinertem Zustande, z. B. in Form von Spänchen, Schabsel u. dgl., mit einer wässerigen Lösung von Sulfoölsäure eine hinreichende Zeit lang und läßt dann in Ruhe stehen, so sammelt sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit die Ölsäure zu einer lichten, mit Schaum bedeckten Schicht, und unter dieser die Hauptmenge der festen Fettsäuren (Palmitin- und Stearinsäure) in kleinkristallinischer Form. Der Rest der festen Säuren findet sich fein zerteilt schwebend in der unterstehenden wässerigen Sulfoölsäure. — Die Sulfoölsäure wird zweckmäßig in der Weise bereitet, daß man ein mit Rührwerk und Kühlvorrichtung ausgestattetes Gefäß mit 100 k gut filtrierter Ölsäure beschickt und in diese unter beständigem Rühren und Abkühlen 50 k Schwefelsäure von 66° Bé. in dünnem Strahl fließen läßt. Die erhaltene Sulfoölsäure wird dann mit etwa 4000 k reinen Wassers versetzt. — In beispielsweiser Ausführung des Verfahrens wird Wasser mit Schwefelsäure auf etwa 1° Bé. angesäuert und mit etwa 10 Proz. der oben beschriebenen wässerigen Sulfoölsäurelösung versetzt. Auf je 1000 k zu behandelnden Fettsäuregemisches nimmt man mindestens 1000 k der obigen verdünnten Lösung. In dieses Bad trägt man das zerkleinerte Quantum des festen Fettsäuregemisches ein, rührt etwa eine halbe Stunde und läßt dann etwa ebenso lange in Ruhe stehen. Hiernach trennt man die obenauf schwimmende Ölsäureschicht z. B. durch Dekantieren vom übrigen Inhalt des Gefäßes, scheidet aus diesem durch Filtration die festen Fettsäuren, die man zur Reinigung noch einer Waschung zunächst mit angesäuertem, dann mit reinem Wasser unterzieht.

Verfahren zur Darstellung von Amiden der höheren Fettsäuren der Chemischen Werke Hansa, G. m. b. H. (D. R. P. Nr. 189 477) ist dadurch gekennzeichnet, daß die zu verarbeitenden Fettsäuren unter Erhitzung in einem geschlossenen Gefäß, z. B. im Autoklaven, mit im Kreislauf bewegtem, gasförmigem Ammoniak behandelt werden, wobei das von dem überschüssigen Ammoniak aus dem Autoklaven mitgerissene Reaktionswasser in einer Trockenvorrichtung abgeschieden, und das wasserfreie Ammoniak mittelbar oder unmittelbar wieder in den Autoklaven zurückgeführt wird. Die Einrichtung besteht aus einem heizbaren geschlossenen Gefäß *a* (Fig. 39), z. B. einem Autoklaven, welches einerseits durch eine bis dicht an seinen Boden reichende Leitung *b* mit einer Förderpumpe *c*, andererseits durch eine in seinem Deckel *d* mündende Leitung *e* mit einer Trockenvorrichtung *f* verbunden ist. Der innere Raum der Trockenvorrichtung *f* steht durch eine Leitung *g* mit der Saugleitung *h* der Pumpe *c* und mit der Anschlußleitung *i* eines Ammoniakbehälters *k* in Verbindung. An der Kreuzungsstelle der

Leitungen *g*, *h* und *i* ist zweckmäßig ein Dreiweghahn *m* eingeschaltet. — Das heizbare Reaktionsgefäß *a* wird mit einer gewissen Menge einer höheren Fettsäure, z. B. Stearinsäure, beschickt und auf die geeignete

Fig. 39.

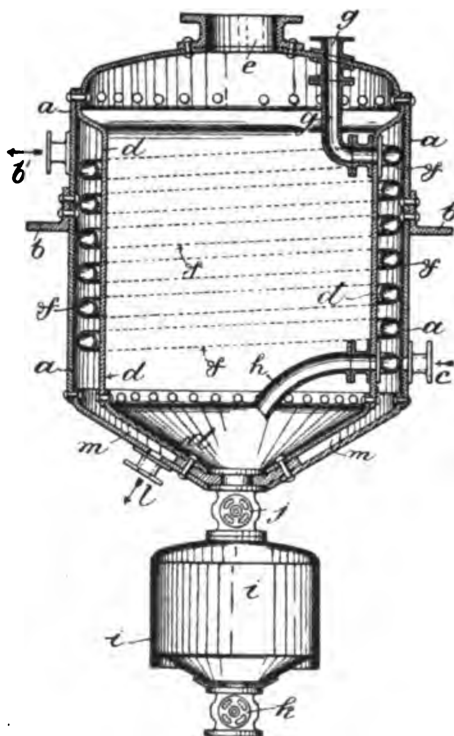


Temperatur erhitzt. Hierauf wird aus dem Behälter *k*, welcher Ammoniak in flüssiger Form enthält, durch die Leitungen *i*, *h* und *b* bei gleichzeitiger Inbetriebsetzung der Pumpe *c* trockenes Ammoniakgas in die Beschickung des Gefäßes *a* eingeleitet. Das überschüssige Ammoniak steigt in der geschmolzenen Masse empor, indem es das sich bildende Reaktionswasser mitreißt, und gelangt mit letzterem durch die Leitung *e* in die Trockenvorrichtung *f*, wo es durch geeignete Stoffe, z. B. Ätzkalk, von dem mitgerissenen Wasser befreit wird. Das wasserfreie Ammoniak gelangt durch die Leitung *g* in die Saugleitung *h* der Pumpe zurück, um von neuem verwendet zu werden. Das in dem Gefäß *a* von der Fettsäure aufgenommene Ammoniakgas wird durch das aus dem Behälter *k* in die Leitung *h* übertretende Ammoniak ersetzt. — Dabei sorgt die Pumpe *c* dafür, daß das Ammoniakgas sich stets in der beschriebenen, auf der Zeichnung durch Pfeile bezeichneten Richtung bewegt. Der hierbei in der gesamten Apparatur herrschende Druck richtet sich nach dem Druck in dem Vorratsbehälter *k* und kann durch Erwärmen oder Abkühlen des letzteren nach Bedarf erhöht oder verringert werden.

Vorrichtung zum Destillieren von Glycerin u. dgl. von O. Unglaub (D. R. P. Nr. 191 721). Das äußere Gehäuse *a* (Fig. 40)

wird in geeigneter Weise unterstützt, beispielsweise durch die Platten *b*. An diesem äußeren Gehäuse ist ein Dampfeinlaß *c* und ein Dampfauslaß b^1 vorgesehen. Innerhalb des äußeren Gehäuses *a* ist konzentrisch ein zweites Gehäuse *d* vorgesehen. Das Innere des zweiten Gehäuses steht mittels eines Auslasses *e* mit einer Kondensationsvorrichtung in Verbindung, in welchem die bei der Verdampfung entstehenden Dämpfe kondensiert werden. Zwischen innerem und äußerem Gehäuse ist ein Schlangenrohr *f* angeordnet, durch welches die zu destillierende oder zu verdampfende Flüssigkeit hindurchgeht. In das Schlangenrohr tritt die Flüssigkeit durch ein Rohr *g* ein. Der Austritt der Flüssigkeit aus dem Schlangenrohr erfolgt durch das Rohr *h* in das Innere der Destillationskammer. Am unteren Ende der Destillationskammer ist ein Aufnahmebehälter *i* angeordnet, der den schwereren Teil der Flüssigkeit bez. die Rückstände aufnimmt. Zwischen Behälter *i* und Destillationsapparat ist ein Ventil *j* und am unteren Ende des Behälters ein Auslaßventil *k* vorgesehen. Für den Dampf ist noch ein weiterer Auslaß *l* vorgesehen, der auch als Auslaß für Kondensationswasser dienen kann, das sich etwa in der Kammer *m* zwischen Innen- und Außenwandung des Destillationsapparates bildet. — Bei dieser Vorrichtung kann die Kammer *m* und gleicherweise das darin angeordnete Schlangenrohr geheizt werden durch Dampf. Die zu destillierende und zu verdampfende Flüssigkeit geht durch das Rohr hindurch. Beim Austritt der Flüssigkeit aus dem Rohr *h* dehnt sich der leichtere Teil derselben aus und steigt in der Vakuumkammer empor und geht von hier zu dem Kondensator. Die schwerere Flüssigkeit dagegen fließt in den Aufnahmebehälter *i*. Das Ventil *j* ist während des Fortganges des Prozesses offen. Soll die schwere Flüssigkeit bez. Rückstände aus dem Aufnahmebehälter *i* entfernt werden, dann wird das Ventil *j* geschlossen und das Auslaßventil *k* geöffnet.

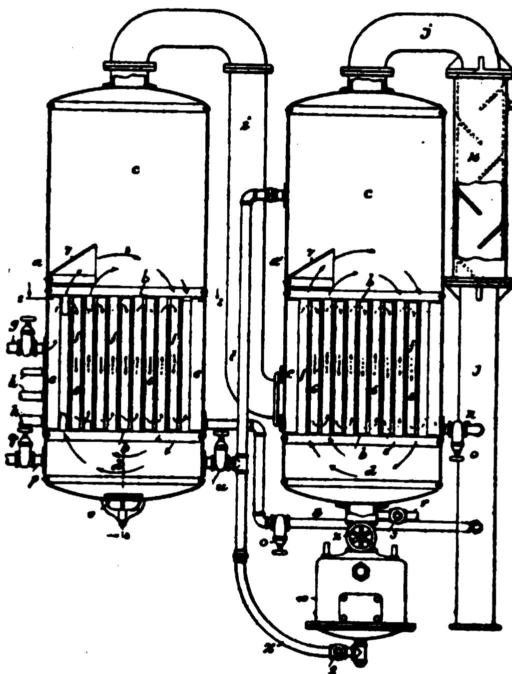
Fig. 40.



Bei der Verarbeitung von schweren Flüssigkeiten (wie beispielsweise Glycerin) kann gleichzeitig mit der Flüssigkeit Dampf durch das Schlangenrohr *f* geleitet werden.

Verdampfer für Glycerin, Seifenabfalllaugen o. dgl. der Milwaukee Evaporator Company (D. R. P. Nr. 181 391). Die cylindrischen Gefäße a, a^1 (Fig. 41) bestehen aus miteinander vernieteten Blechen. Jedes Gefäß ist in bekannter Weise durch horizontale Querwände *b*, *b* in eine Verdampfkammer *c*, eine Setzkammer *d* und in eine Zwischenkammer oder einen Heizraum *e* geteilt. In jedem Heizraum sind die Röhren *f* in bekannter Weise senkrecht angeordnet, wobei ihre Enden in den Scheidewänden *b* gebettet und nach den beiden Kammern *c* und *d* hin offen sind. Der Heizraum des ersten Verdampfers *a* ist mit einer Dampfzuführung verbunden und mit ein oder mehreren Abdampfzuströmstutzen *h*, *h* ausgestattet für den Fall, daß Abdampf zum Betrieb des Apparates verwendet werden soll. Die Verdampfkammer *c* des Gefäßes *a* ist durch ein Übersteigrohr *i* mit dem Heizraum des Gefäßes a^1 verbunden, während ein Abdampfrohr *j* die Verdampfkammer *c* des Gefäßes a^1 mit einer nicht dargestellten Vakuumpumpe verbindet. In dem Abdampfrohr *j* ist ein Kondensator *k* angeordnet. Die Heizkammern der beiden Gefäße a, a^1 sind mit dem Abdampfrohr *j*, und zwar unterhalb des Kondensators *k* durch Leitungen *n*, *n* verbunden, welche mit Regelorganen, beispielsweise Ventilen *o* ausgestattet sind. Ein mit einem Ventil *q* versehenes Rohr *p* mündet in den unteren Teil der Setzkammer *d* des ersten Gefäßes zwecks Zuführung der Lösung oder der zu verdampfenden Flüssigkeit, während eine mit einem Ventil *s* ausgestattete Leitung *r* zum Abziehen des Kondensates aus dem Setzraum des Gefäßes a^1 dient. Eine Leitung *t*, welche mit Ventil *u* versehen ist, verbindet den Setzraum *d* des

Fig. 41.



Gefäßes *a* mit der Verdampfkammer *c* des Gefäßes a^1. — Das untere Ende des Gefäßes *a* besitzt eine Öffnung, welche durch eine mittels Bügel verschlossene Platte *v* abgedeckt ist, während mit dem Boden oder unteren Ende des Gefäßes a^1 ein Sammelgefäß *w* verbunden ist. Um die Dampfhitze oder die Hitze eines sonst verwendeten Mittels vollständig auszunutzen und den Umlauf und die Verdampfung der zu verdampfenden Flüssigkeit oder Lösung zu beschleunigen, sind gemäß vorliegender Erfindung zwischen den in den bezüglichen Heizkammern angeordneten Heizröhren Prellplatten *6* angeordnet, welche die Heizkammern quer durchsetzen und zwischen den Dampf-Einström- und Ausström-Verbindungen gebettet sind. Diese Platten *6* sind abwechselnd so angeordnet, daß ihre Enden oben und unten Zwischenräume bilden, wodurch eine zickzackförmige Bahn für das Heizmittel geschaffen wird. Über den Heizkammern sind in bekannter Weise Ablenkungsplatten *7* befestigt, welche sich von den Gehäusewänden *a*, a^1 über die Rohrenden *f* erstrecken, die der Dampfeinströmung am nächsten liegen. — Die Gefäße *a*, a^1 werden zunächst mit der zu verdampfenden Flüssigkeit gespeist, worauf Dampf zunächst in den Dampfraum *e* des Gefäßes *a* durch einen oder mehrere Stutzen *g*, *h* eingelassen wird, wobei der obere Teil bez. die Verdampfkammer *c* der Gefäße *a*, a^1 durch die Tätigkeit der Vakuumpumpe entleert wird. Dabei wird das Ventil *u* so eingestellt, daß im Gefäß a^1 ein stärkeres Vakuum vorherrscht, als im Gefäß *a*, wie dies bei Apparaten ähnlicher Einrichtung üblich ist. Der in die erste Heizkammer eintretende Dampf strömt nach vor- und rückwärts entlang der Röhren *f* zwischen den Platten *6* und gibt seine Hitze an die die zu verdampfende Flüssigkeit enthaltenden Röhren ab, worauf er an der entgegengesetzten Seite der Heizkammer durch das Rohr *n* nach der Abdampfleitung *j* abströmt. Der die Röhren *f* umstreichende Dampf gibt seine Hitze so rasch an diese ab, daß er nach Auftreffen gegen die letzten zwei Rohrreihen nahezu aufgebraucht ist. Auf diese Weise werden die ersten Rohrreihen der größten Hitze ausgesetzt, wodurch ein starker, nach aufwärts gerichteter Stromlauf der Flüssigkeit in den heißen Röhren verursacht wird, der durch die kühleren Rohre in Abwärtsrichtung erfolgt, woraus ein rascher Umlauf der Lösung zwischen Verdampf- und Setzkammer resultiert, wie dies in der Zeichnung durch Pfeilrichtung angedeutet ist. Die punktiert angedeuteten Pfeile versinnbildlichen den gewundenen Stromlauf des Heizmittels. — Die Dämpfe, die auf diese Weise in dem ersten Verdampfer *c* erzeugt worden sind, werden durch das Übersteigrohr *i* nach der Heizkammer *c* des nächsten Verdampfers befördert und streichen hier ähnlich wie das Heizmittel im ersten Gefäß längs den Röhren *f* zwischen den Platten *6*, von wo sie in verbrauchtem Zustande durch das Rohr *n* nach der Abdampfleitung *j* gelangen. Der auf Grund des stärkeren Vakuums im Gefäße a^1 niedriger gehaltene Siedepunkt der Lösung oder Flüssigkeit ermöglicht die Verwendung der durch die Verdampfung der Flüssigkeit oder Lösung in dem vorhergehenden Gefäße erzeugten Dämpfe als Heizmittel für dieses

bez. das nächste Gefäß. Der dichtere Teil der Lösung oder Flüssigkeit im ersten Gefäß *a* wird aus der Setzkammer *d* durch die Leitung *t* in die Verdampfungskammer *c* des Gefäßes a^1 und die kondensierte Flüssigkeit in der Setzkammer *d* des Gefäßes a^1 wird von Zeit zu Zeit durch die Leitung *r* abgezogen. Feste Substanzen, wie Salz, beispielsweise bei der Behandlung von Seifenlaugen, welches in dem Setzraum *d* des letzten Verdampfers ausgefüllt worden ist, wird durch den Umlauf der Lösung in dem Gefäß *w* gesammelt, da das Ventil *x* geöffnet ist. Wenn eine genügende Menge von Salz oder andere feste Substanzen in diesem Gefäße *w* gesammelt worden sind, was durch ein Schauglas beobachtet werden kann, werden Ventile *u* und *x* geschlossen, ein Hahn *2* aber geöffnet, so daß durch das starke in der Verdampfkammer *c* vorherrschende Vakuum die Flüssigkeit von den festen Substanzen abgesaugt wird und durch einen Seiher zurück in die Verdampfkammer gelangt. Das Ventil *2* wird nun geschlossen und das Salz und andere feste Substanzen aus dem Sammler herausgenommen. Falls notwendig oder wünschenswert, können die in dem Sammler *w* aufgefangenen Substanzen vor dem Entfernen gewaschen werden. — Die durch die Verdampfung der Flüssigkeit im zweiten bez. bei dieser Ausführungsform letzten Verdampfraum *c* entwickelten Dämpfe werden durch das Abzugsrohr *j* in den Kondensator *k* geleitet, wo eine rasche Kondensation erfolgt, welche die Aufrechthaltung des in dem letzten Verdampfer wünschenswerten hochgradigen Vakuums bedeutend unterstützt. — Der Umlauf des Dampfes und die in den Kammern *e* erzeugte und aufrecht erhaltene Temperatur beider Gefäße werden durch Ventile *o* in der Abdampfleitung *g* und in der Speiseleitung geregelt. Die Regelung der Vakuumverhältnisse in beiden Gefäßen erfolgt durch das Ventil *o* des letzten Gefäßes und durch das Ventil *u* ebenso wie durch den Betrieb der Vakuumpumpe, welche mit der Abdampfleitung *j* verbunden ist, während die Regelung der Kühlwassereinströmung zum Kondensator durch geeignete Organe in der Leitung *m* erfolgen kann.

Vorrichtung zur Herstellung von Harzseife von E. Fischer (D. R. P. Nr. 178 484) ist dadurch gekennzeichnet, daß oberhalb eines zum Auffangen des hochgehenden Schaumes bestimmten Zwischenbodens eine das Kochgefäß überspannende Decke zum Kondensieren des Wasserdampfes und zum schnellen Verdichten des Schaumes vorgesehen und der oberhalb des Zwischenbodens gelegene Raum mit dem unteren Ende des Kochgefäßes durch außerhalb des letzteren liegende Rohre zum Zurückführen der verdichteten Masse in das Kochgefäß verbunden ist.

Verfahren zur Herstellung von desinfizierenden Seifen unter Verwendung von Paraformaldehyd von S. Berliner (D. R. P. Nr. 189 208) ist dadurch gekennzeichnet, daß der Formaldehyd in Kalkwasser gelöst der flüssigen Seife kurz vor dem Erstarren zugesetzt wird.

Verfahren zur Umsetzung von Kalkseife in Natron- oder Kaliseife von P. Krebitz (D. R. P. Nr. 189 685) ist dadurch

gekennzeichnet, daß die Umsetzung mit Ammoniumcarbonat in Gegenwart von Natrium- oder Kaliumchlorid oder Natrium- oder Kaliumsulfat zweckmäßig bei hoher Temperatur (bei etwa 60 bis 100°) in geschlossenen Gefäßen oder bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, wobei sich die Kalkseife mit dem Ammoniumcarbonat zunächst zu Ammoniakseife und kohlensaurem Kalk und die Ammoniakseife während des Entstehens mit dem Chlornatrium oder Chlorkalium bez. Natriumsulfat oder Kaliumsulfat zu Natron bez. Kaliseife und Chlorammonium bez. Ammoniumsulfat umsetzt.

Zur Herstellung von Teerseife wollen Kessler & Cp. (D. R. P. Nr. 179 672) aus Torf gewonnenen Teer verwenden.

Verfahren zur Herstellung einer Seife gegen Bleivergiftung o. dgl. der Chemischen Werke vorm. Zerbe (D. R. P. Nr. 189 873) ist dadurch gekennzeichnet, daß eine mit einer genügenden Menge von Schwefelalkalien versehene Seife mit Vaseline versetzt und schließlich mit einem luftundurchlässigen Überzug umhüllt wird.

Seifenbildung. Auf die Theorien über die Seifenbildung von Rohland (Chem. Ind. 1907, 559) und E. Fischer (das. S. 561) sei verwiesen.

Die Konstitution der Seife bespricht J. Lewkowitsch (Z. angew. 1907, 951) mit besonderer Berücksichtigung einer Arbeit von Merklen. Darnach ist die Zusammensetzung der Handelsseife sehr veränderlich. Die Zusammensetzung einer gegebenen Handelsseife hängt ab von der Natur der Fettsäuren, von der Zusammensetzung des „Leimbodens" (der abgesetzten Seifen) und von der Temperatur, bei der das Sieden beendet wurde. Ein anderer wichtiger Faktor, der die endgültige Zusammensetzung beeinflussen müßte, würde der Druck sein; weil aber Seife stets unter gewöhnlichem Druck gesotten wird, kann dieser Faktor, der ja als Konstante angesehen werden muß, außer Acht gelassen werden. Die fertige Seife verhält sich wie ein Kolloid. Da die Absorption von Wasser seitens des Kolloids Seife eine Funktion der Natur und Struktur des Kolloids, der Natur des Lösungsmittels, der Natur der Salze und Alkalien („Elektrolyte") und der Temperatur ist, so sind die Schwankungen in der Zusammensetzung der Handelsseife durch die Variation der genannten Faktoren zu erklären. Nach Merklen darf Seife nicht als eine Verbindung von Alkalisalzen der Fettsäuren, welche eine bestimmte Menge Wasser chemisch gebunden halten, angesehen werden, sondern muß vielmehr als ein „Absorptionsprodukt" angesprochen werden, dessen Zusammensetzung eine Funktion des Massengemisches ist, in welchem sich die Alkalisalze der Fettsäuren im Moment des „Abrichtens" gerade befinden. — Der Seifenleim, der je nach Umständen einen Überschuß an Alkali oder auch keinen enthalten mag, wird mit Kochsalz behandelt. Letzteres absorbiert und entzieht dem „Seifenleime" Wasser. Sobald eine bestimmte Konzentration der Salzlösung erfolgt ist, wird der „Kern" ausgeschieden. Er enthält verhältnismäßig wenig Wasser und viel Salz. Diese käseartigen Seifenklümpchen schließen natürlich Salzlösung ein. Je stärker die Salzlösung ist, desto weniger

Wasser wird von dem „Kern" zurückgehalten. Die Zusammensetzung des „Kerns" ist in diesem Stadium eine Funktion der Zusammensetzung der Salzlösung, die je nach den Umständen auch freies Alkali, Soda und auch Glycerin u. s. w. enthalten mag. Nach dem Abziehen der Unterlauge wird zur Vorbereitung für die nächste Operation Wasser (und eine geringe Menge Alkali) zugesetzt. Die Seifenklümpchen absorbieren Wasser und geben Salz an das Wasser ab, bis die Salzlösung im Seifenkessel so verdünnt worden ist, daß sie Seife aufzulösen imstande ist. So erhält man zum Schluß wieder eine homogene Masse, einen „Leim". Die nächste Operation ist einfach eine Wiederholung des Aussalzprozesses, jedoch mit dem Unterschiede, daß man jetzt auf eine verdünntere Salzlösung hinzielt, um so einen weniger „strammen" Kern zu erhalten und das „Abrichten" zu erleichtern. Die Masse im Seifenkessel bildet in diesem Stadium ein zweiphasiges System. Nur die quantitative Zusammensetzung der beiden „Phasen" wechselt, während sie ihrer Konstitution nach einander gleich sind. Beide enthalten dieselben Substanzen, nur in anderen Verhältnissen; beide sind kolloidale Lösungen von Natriumsalzen der Fettsäuren in einer alkalischen Salzlösung. Nur das Verhältnis von Salzen und Seife variiert; allerdings sind diese Variationen recht hoch. — Beim Abkühlenlassen der fertig gesottenen Seifenmasse sollte man daher nur zwei Schichten erhalten, reine Seife und Leimboden. Wie bekannt, werden aber häufig drei Schichten gefunden, indem sich alsdann unter dem Leimboden eine konz. Salzlösung vorfindet. Bei der Temperatur des Abrichtens bildet der Leimboden im wesentlichen eine alkalische Salzlösung, die gerade so viel Seife gelöst enthält, als bei der gerade im Kessel herrschenden Temperatur möglich ist. Sobald der Leimboden sich abkühlt, kann das Gleichgewicht nicht länger ungestört bestehen, und es scheidet sich ein Teil der Salzlösung aus; infolgedessen hat der „Leimboden" einen höheren Gehalt an Seife als bei der höchsten Temperatur, die beim Sieden der Seife erreicht wurde, gehabt hatte. — Aus der großen Zahl von Versuchen, die Merklen zur Stütze seiner Anschauungen veröffentlicht hat, mag als ein typisches Beispiel eine Talgseife angeführt werden.

Die fertige Seife ergab folgende Zahlen:

Wasser	36,10 Proz.	
Fettsäureanhydride	56,77 „	Wasserfreie Seife 63,36 Proz.
Gebundenes Alkali, als Na_2O	6,59 „	
Freies Alkali	0,25 „	
Natriumchlorid	0,29 „	

Der „Leimboden" bestand aus drei Schichten: 1. Die oberste Schicht gab folgende Werte:

Wasser	36,40 Proz.
Freies Alkali	0,28 „
Natriumchlorid	0,29 „
Wasserfreie Seife (Differenz)	63,03 „

Diese Seife hat also nahezu dieselbe Zusammensetzung wie die „Kernseife". 2. Die Mittelschicht des „Leimbodens" lieferte folgende Zahlen:

Wasser	53,40 Proz.
Freies Alkali	0,73 „
Natriumchlorid	0,90 „
Wasserfreie Seife (Differenz)	44,97 „

3. Die unterste Schicht, welche die dem Praktiker wohlbekannte graue, schwammige Masse darstellte, ergab:

Wasser	68,30 Proz.
Freies Alkali	1,31 „
Natriumchlorid	1,85 „
Wasserfreie Seife (Differenz)	28,54 „

Die Lauge unter dem „Leimboden" enthielt:

Natriumcarbonat	0,86 Proz.
Natriumhydrat	1,87 „
Natriumchlorid	3,40 „

Die Zusammensetzung des „Leimbodens" ist also offenbar eine Funktion der Temperatur; die Zusammensetzung variiert andauernd mit dem Sinken der Temperatur, und die allmähliche Änderung erreicht erst mit dem Festwerden der Masse ihr Ende. — Die Tatsache, daß die auf „Leimboden" abgesetzten Handelsseifen annähernd den gleichen Prozentgehalt an Fettsäuren besitzen (die Abweichungen betragen nicht mehr als 1 Proz., wenn sorgfältig gearbeitet wird), kann im Lichte der Merklenschen Ansichten dadurch erklärt werden, daß man bei der Fabrikation der abgesetzten Seifen als Konstanten nicht allein Temperatur und Druck festlegt, sondern weiterhin auch den Gehalt an freiem Alkali im „Leimboden" und die Menge der im „Leimboden" gelösten Seife. Die beiden letzten Bedingungen schließen die Bedingung ein, daß auch die Menge des Salzes annähernd konstant gehalten wird. Die unbedeutenden Abweichungen, die tatsächlich beobachtet werden, müssen dann geringen Abweichungen in der Zusammensetzung des „Leimbodens", in der Menge des in der fertigen Seife enthaltenen Salzes u. s. w. zugeschrieben werden. Es muß tatsächlich zugegeben werden, daß diese Faktoren in der Praxis ziemlich konstant sind, da in den großen modernen Seifenfabriken alle Einzelheiten in der Aufeinanderfolge der Operationen so genau beachtet werden, daß jahraus, jahrein Seifen von praktisch identischer Zusammensetzung ohne die geringste Schwierigkeit hergestellt werden können. Diejenigen Fette und Öle, die, allein verwendet, keine gute Handelsseife bilden, werden natürlich in der Praxis mit anderen Fetten und Ölen gemischt, so daß die Mischung eine „abgesetzte" Seife von 63 bis 64 Proz. Fettsäuregehalt ergibt. — Wenn man es nun als Tatsache hinnimmt, daß ein Gehalt von 63 bis 64 Proz. Fettsäuren das Maximum ist, das man in einer „abgesetzten" Seife erhalten kann, so mag es gleichgültig erscheinen, ob man das Wasser (oder korrekter ausgedrückt, die verdünnte Salzlösung), das eine abgesetzte Seife zurückhält, als den Höchstbetrag an Wasser (oder Lösung), welches das Kolloid (Natriumsalz der gemischten Fettsäuren) absorbieren kann, betrachtet, oder ob man es als „Konstitutionswasser" ansieht. Wenn es jedoch möglich wäre, eine „abgesetzte" Handelsseife von mehr als 63 bis 64 Proz. Fettsäuren, d. i.

von mehr als 69 Proz. wasserfreier Seife, herzustellen, dann muß die Theorie, welche den Wassergehalt als „Konstitutionswasser" ansieht, fallen, und die Auffassung, daß Seife als ein Kolloid anzusehen ist, unbedingt vorgezogen werden. Unter den Seifenanalysen, die Merklen veröffentlicht hat, finden sich sehr viele, die weniger als 69 Proz. wasserfreier Seife enthalten, daneben aber auch sechs Analysen, die zu 71 bis 74 Proz. wasserfreier Seife führen. Dies ist aber unvereinbar mit der allgemeinen Erfahrung. Von Lewkowitsch wurde nun reiner Talg im großen in Handelskernseife übergeführt. Die fertige Seife enthielt:

Wasserfreie Seife	67,00	Proz.
Natriumchlorid	0,934	„

Ein Riegel dieser Seife wurde mit Wasser in einen homogenen „Leim" übergeführt und dieser mit festem Kochsalz behandelt, bis sich am Boden der Salzlösung ein Überschuß an Salz vorfand. Der „Kern" wurde abgepreßt, zuerst in einem Tuche mit der Hand, dann in einer Spindelpresse bis zu einem Drucke von $1^1/_2$ Atm., dann von $2^1/_2$ Atm. und zum Schluß in einer hydraulischen Presse bis zu 75 Atm. Die Prozentgehalte an Fettsäuren in dem successive erhaltenen „Seifen" waren 39,0, 58,6, 62,8, 65,4 Proz. Die Ränder des Preßkuchens wurden dann abgeschnitten, die Masse aufgebrochen und noch einmal bis zu 100 Atm. gepreßt. Die erhaltene „Seife" enthielt:

Wasserfreie Seife	73,10	Proz.
Natriumchlorid	22,18	„

Die Masse war natürlich keine Handelsseife, sondern ein mechanisches Gemenge von 22,18 Proz. Natriumchlorid, 73,10 Proz. wasserfreier Seife und 4,72 Proz. Wasser. — Augenscheinlich war bei diesem Versuche zu viel Salz zum Aussalzen gebraucht worden. Daher wurde in folgendem Versuche zum Seifenleim (der wie oben bereitet war) eine gesättigte Salzlösung allmählich zugefügt, bis vollständige Abscheidung des „Kernes" eingetreten war. Der „Kern" wurde dann wie vorher gepreßt. Die bei 75 Atm. abgepreßte Masse enthielt 68,4 Proz. Fettsäuren; bei 100 Atm. gepreßt, ergab sie 69,6 Proz. Fettsäuren. Schließlich wurde durch Pressen bei 150 Atm. eine Masse von folgender Zusammensetzung erhalten:

Wasserfreie Seife	85,24	Proz.
Natriumchlorid	1,74	„
Wasser (durch Differenz)	13,02	„

Dieses Produkt war natürlich auch keine Handelsseife. — Da der Gehalt an Salz als zu hoch angesehen werden mußte, wurde das Ausgangsmaterial, die Handelskernseife, in feine Späne geschnitten und bei 150 Atm. gepreßt. Die gepreßte Masse enthielt:

Wasserfreie Seife	73,88	Proz.
Natriumchlorid	0,87	„
Wasser (Differenz)	25,25	„

Diese Substanz war keine Handelsseife, sondern besaß annähernd die Zusammensetzung einer Seifenmasse, wie sie etwa bei der Fabrikation von Toilettenseifen in die Piliermaschine gebracht wird.

Theorie der Verseifung. Nach J. Marcusson (Ber. deutsch. 1907, 2905) sind die Annahmen von Lewkowitsch: 1. bei quadrimolekularer Verseifung müssen in allen Stadien der Verseifung gleiche Acetylzahlen gefunden werden, 2. zickzackförmiges Auf- und Absteigen der Acetylzahlen partiell verseifter Fette beweist Gegenwart von Mono- oder Diglyceriden, unrichtig.

Nach dem Verfahren zum Verseifen von Fetten von A. Haller (Corps gras 1907, 196) werden diese mit absoluten oder sehr konzentrierten Alkoholen, denen man Säure in geringen Mengen zugesetzt hat, behandelt. Die Säuremenge soll 1 bis 3 Hundertstel des Molekulargewichtes der Säure auf 100 g angewandte Fettsubstanz nicht überschreiten. Man wendet am besten Chlor-, Bromwasserstoffsäure, Salpetersäure u. s. w. an. Die Operation soll bei einer Temperatur von 30 bis 40° unter ständigem Umrühren vorgenommen werden, oder auf dem Wasserbade in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben.

Das Bleichen und die Verarbeitung dunkler Fettrohstoffe zu hellen Seifen wird besprochen (Seifenf. 1907 Nr. 43).

Erdölseife. Nach F. Magnin (J. pétrole 1907; Chem. Rev. 1907, 285) hat ein Londoner Syndikat einem Franzosen für 500 000 Frcs. die Erfindung zur Herstellung einer billigen Seife unter Benutzung von Petroleumrückstand abgekauft. Die Herstellungsweise der Seife, vor allem die Behandlung des zur Verseifung kommenden Petroleumrückstandes, wird geheim gehalten; die Probe der fertigen Seife ergibt angeblich hohe Reinigungskraft, und zwar in jedem, auch im hartesten Kalkwasser, ja sogar im Meerwasser. Dabei greift die Seife die Gewebe und Farbstoffe in keiner Weise an und entfernt die größten Mengen jeder Art von Fetten. Die Analyse ergab:

41	Proz. Fett	Petroleum 12,3 Proz., geronnenes Öl 28,7 Proz.,
7,1	„	Alkalien (kaustische Soda),
3,55	„	Kaliumcarbonat,
1,05	„	Harz,
50	„	Feuchtigkeit.

Die Analyse von Seife beschreibt W. Fahrion (Z. angew. 1907, 385), — C. Huggenberg (Seifenf. 1907, 628) die Bestimmung der Stärke in Seife, — K. Braun (das. S. 554) die Bestimmung von Wasserglas in Seife, — A. Goske (Z. Unters. 1907, 490) die Bestimmung der Fettsäuren in Seife.

Firnis, Anstriche, Harze u. dgl.

Das Kochen von trocknenden Ölen und Gemengen von trocknenden Ölen mit Harzen erfolgt nach W. Leppert (D. R. P.

Nr. 181 193) unter Anwendung von Vakuum. Das von den Schleimstoffen befreite Öl wird in einem luftdicht verschließbaren Gefäß, welches durch ein Abzugsrohr für die sich entwickelnden Dämpfe mit einer Kühlvorrichtung zum Kondensieren der letzteren in Verbindung steht, unter Vakuum erhitzt, wobei mit Hinblick darauf, daß die meisten trocknenden Öle Gemische von verschiedenen Glyceriden sind, die Temperatur langsam und stufenweise erhöht werden muß. So ist es beispielsweise beim Kochen von aus den Glyceriden der Leinölsäure, Linolsäure und Linolensäure bestehendem Leinöl für sich allein oder im Gemisch mit Harzen u. s. w. notwendig, das Öl zuerst $^1/_2$ bis 1 Stunde hindurch bei einer Temperatur von 150 bis 180°, sodann durch 1 Stunde bei einer solchen von 200 bis 250° zu erhalten und schließlich langsam bis auf 300 bis 340° zu erhitzen bez. bei der letztgenannten Temperatur, entsprechend der jeweilig gewünschten Konsistenz des herzustellenden Produktes, längere Zeit zu erhalten. Die angegebenen Temperaturen beziehen sich auf das Arbeiten unter stark vermindertem Druck. — Das Verfahren eignet sich für alle trocknenden Öle sowohl zur Herstellung von Standölen, Ölfarben, Buch- und Steindruck-, Wachstuch- und Linoleumfirnissen als auch zur Herstellung der verschiedenartigen ölhaltigen Lacke und Firnisse, die aus trocknenden Ölen im Gemisch mit Harzen, Gummiharzen und sonstigen in der Lackfabrikation verwendbaren Stoffen bereitet werden. Das Produkt der Vakuumkochung ist ein hellgelber, angenehm riechender und dicker Firnis, in seiner Konsistenz etwa der unter dem Namen „starker Firnis" bekannten Handelsqualität entsprechend.

Die Ölfarbe von M. Herisson (D. R. P. Nr. 186 541) enthält durch Fällung erhaltenen kieselsauren Baryt.

Verfahren zur Herstellung eines Leinölersatzes, der zur Grundierung von mit Ölfarben zu streichenden Wänden bestimmt ist, von A. Wilkening (D. R. P. Nr. 181 192), besteht darin, daß grüne Ölseife, Bernsteinlack, Sikkativ und Wasser etwa im Verhältnis von 25 : 17 : 3 : 55 miteinander vermischt und gekocht werden.

Verfahren zur Herstellung von nicht nachklebenden oder erweichenden, durch Wasser unangreifbaren Anstrichmitteln zur Erzeugung matt glänzender Überzüge von F. Wachendorf (D. R. P. Nr. 180 148) ist dadurch gekennzeichnet, daß ein trocknendes, fettes Öl oder ein fetter Öllack mit basischen Tonerdeverbindungen vermischt wird.

Die Anstrichmasse von A. Brunstein (D. R. P. Nr. 186 272) besteht aus einer Mischung von Albuminaten, Calciumhydroxyd, Kreide und chloriertem Öl.

Die Schiffsanstrichmasse von P. Horn (D. R. P. Nr. 189 947) enthält Kondensationsprodukte aus Phenolen und Aldehyden.

Verfahren zur Herstellung von Kalkfarben von E. C. L. Kressel (D. R. P. Nr. 192 722) ist dadurch gekennzeichnet,

daß der zur Verwendung gelangende Farbstoff in einem bei niedriger Temperatur flüchtigen Mittel gelöst und diese Lösung unter Verdampfung des Lösungsmittels zur Auffärbung verwendet wird. Man löst zunächst den Farbstoff in Alkohol, dessen Grädigkeit sich nach der Eigenschaft des zur Verwendung gelangenden Farbstoffes richtet; die erhaltene Lösung wird in eine mit Rührwerk versehene Vakuumvorrichtung gefüllt und diese nach Ingangsetzen des Rührwerkes mit gemahlenem Ton (z. B. mit Augit) beschickt. Nachdem das Rührwerk die ganze Mischung zu einem gleichmäßigen Brei verarbeitet hat, wird das Vakuum eingesetzt und das Lösungsmittel behufs Rückgewinnung und Erreichung einer allmählichen Auffärbung verdampft und kondensiert. Die zurückgebliebene Masse ergibt die gewünschte Farbe in trockenem, mahlfähigem Zustande. Die so hergestellte Farbe zeichnet sich durch vollkommenste Gleichmäßigkeit aus, die dadurch verursacht wird, daß das Auffärben bei dem vorliegenden Verfahren im Maße der Verdampfung des Lösungsmittels, also allmählich erfolgt.

Wetterfeste Anstrichfarben, welche neben dem Farbenpigment Wasserglas, Alkalilauge und Cement enthalten, von R. Plönnis (D. R. P. Nr. 188 329), ist dadurch gekennzeichnet, daß das Wasserglas in Form der nicht oder nur sehr wenig verdünnten käuflichen Lösung von etwa 40° Bé. und Alkalilauge in einer Konzentration von etwa 40° Bé. und in einer Menge von etwa 20 bis 40 Proz. der Wasserglaslösung darin enthalten sind.

Verfahren zur Herstellung einer Eigelb und trocknendes Öl enthaltenden Mischung, die als Bindemittel für Künstlerfarben, oder mit Harzlösungen innig vermischt, als Malmittel und Firnis Verwendung finden kann, von K. Lupus (D. R. P. Nr. 187 211), ist dadurch gekennzeichnet, daß etwa gleiche Gewichtsteile frischen Eigelbs und trocknenden Öles innig miteinander verrührt werden und daß dann die Mischung, am besten unter fortgesetztem Rühren, so lange auf etwa 50 bis 55° erwärmt wird, bis das darin enthaltene Eigelb nahezu die Hälfte seines Gewichtes an Wasser verloren hat.

Verfahren zur Herstellung von Wasserfarben von Schmincke & Cp. (D. R. P. Nr. 183 596) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Pigmente mit protalbinsauren und lysalbinsauren Salzen oder ähnlichen Eiweißderivaten für sich oder in Mischung zusammen mit einem geeigneten Klebstoff innig vermischt bez. verreibt.

Verdünnungsmittel für käufliche Steindruckfarbe von E. Klusek (D. R. P. Nr. 185 749) besteht aus einem Gemisch von 5 Teilen Walrat, 5 Teilen venetianischer Seife, 5 Teilen Stearin, 5 Teilen gelben Wachses, 1 Teil Hirschtalg, 4 Teilen Leinöl und ungefähr 17,5 Teilen Bronzedruckfirnis.

Verfahren zum Filtrieren von Lacken des Internationalen Elektro-Lack-Werkes (D. R. P. Nr. 189 514) ist gekennzeichnet durch die Verwendung von Kochsalz oder von hygro-

skopischen Salzen, wie Chlormagnesium und Chlorcalcium, als Filtermaterial in feinkörniger Form gegebenenfalls unter gleichzeitiger Verwendung von bleichend wirkenden Salzen.

Die Verwendung von Teerfarbestoffen in der Anstrichtechnik bespricht sehr ausführlich A. Eibner (Chemzg. 1907, 1252 u. 1293). Teerfarbstoffe können als organische Stoffe naturgemäß die Lichtbeständigkeit der Erd- oder besten künstlichen Mineralfarbstoffe nie erreichen. Da indes in der Anstreicherei und noch mehr in der Dekorations- und Kunstmalerei neben den mineralischen auch organische Farbstoffe verwendet und für gewisse Zwecke (Lasuren) nicht entbehrt werden können, so sind die Teerfarbstoffe bezüglich ihrer Konkurrenzfähigkeit zunächst nur mit den gegenwärtig verwendeten natürlichen, bez. aus Naturprodukten gewonnenen organischen Malerfarbstoffen, wie etwa den gelben Lacken, dem Gummigutt, echtem Indischgelb, dem Cochenillecarmin, Krapplack, Indigo, der Sepia, dem Casseler Braun, der Mumie u. s. w. zu vergleichen. Die in der Malerei, Anstreicherei und den graphischen Techniken angewendeten Bindemittel üben im allgemeinen einen schützenden Einfluß auf die Farbstoffe aus. Derselbe ist abhängig von der Beschaffenheit und Menge des Bindemittels. Je größer letztere ist, desto besser werden die Farbpartikel von dem Mittel umhüllt und daher geschützt. Am besten schützen jene Bindemittel, welche die Farbstoffe luftdicht abschließen; hierzu gehören die Harzlacke. Trocknende Öle schließen nicht gasdicht ab und bilden daher keinen absoluten Schutz. In den Wasserfarbentechniken sind sowohl Menge als Beschaffenheit der Bindemittel der Erzielung eines wirksamen Schutzes noch weniger günstig. Man kann also bezüglich der Ausführung der Prüfungen zwischen einer absoluten und einer relativen Methode unterscheiden. Erstere bestände darin, die trockenen Farbpulver für sich zu belichten; letztere ergeben sich durch Belichtung der Farbstoffe in Aufstrichen mit den verschiedenen üblichen Bindemitteln. Da indes die Malerfarbstoffe mit Ausnahme der Pastelltechnik stets mit Bindemitteln angerieben verwendet werden, so entfällt im allgemeinen für die praktische Erprobung der Farbstoffe in Bezug auf Lichtechtheit die Anwendung der ersten Methode ganz. — Die Prüfung eines Anstrichfarbstoffes auf Lichtechtheit, sobald sie mit demselben als Ölfarbe ausgeführt wird, wird daher im allgemeinen ein günstigeres Resultat ergeben, als wenn er mit dünner Lösung von arabischem Gummi aufgetragen ist. Das Verhalten eines Farbstoffes als Ölanstrich oder Öldruck ergibt also kein Maß für seine Beurteilung als Wasserfarbe. Naturgemäß erscheinen die meisten Farbstoffe in Öl lichtechter, als wenn sie in Wasserfarbentechnik verwendet werden. Will man daher die Brauchbarkeit eines neuen Anstrichfarbstoffes in Bezug auf seine Verwendung in den meisten Maltechniken kennen lernen, so wird man ihn zuerst als Wasserfarbe, dann als Ölfarbe prüfen und erhält so ein Maß für den Schutz, welchen er in Öl erfährt. Da dieses indes in den meisten Fällen derart wirksam ist, daß die Vornahme solcher Proben sich auf eine Reihe von Jahren erstrecken kann,

so ist es zweckmäßig, zur rascheren Orientierung über die Lichtechtheit von Malerfarbstoffen Aufstriche auf nicht vergilbendem Papier mit dünner Lösung von arabischem Gummi zu machen. Es empfiehlt sich, die Anstriche in abnehmender Tonstärke oder auslaufend herzustellen, um die Einwirkung des Lichtes stufenweise verfolgen zu können. Die Proben sind einzeln oder zusammen unter Glas zu setzen, um Tonveränderungen durch Verschmutzen abzuhalten. Es ist zweckmäßig, die Tafeln nicht dem zerstreuten, sondern dem direkten Sonnenlichte auszusetzen, da die Versuchsdauer hierdurch abgekürzt wird. Für die praktische Beurteilung der erhaltenen Werte ist zu bemerken, daß sie nur dann direkte Geltung haben, wenn der betreffende Farbstoff bei seiner praktischen Verwendung die gleiche Art der Beanspruchung erfährt. Bei Farbstoffen, welche in der Kunstmalerei verwendet werden und daher dem direktem Sonnenlichte fast niemals auf längere Zeit ausgesetzt sind, stellt sich das bei der praktischen Anwendung zu erwartende Resultat wesentlich günstiger als das durch die Probe erzielte. Nach photometrischen Messungen von W. Abney und Russel soll die Wirkung der Belichtung von Malerfarbstoffen im direkten Sonnenlichte während eines Jahres und 9 Monaten einer Belichtungsdauer von 480 Jahren im zerstreuten Tageslichte des South Kensington Museums in London entsprechen. — Belichtungsversuche ergaben, daß die Lacke der Triphenylmethanfarbstoffe und älterer Azofarbstoffe nicht größer ist, als jene der unechtesten natürlichen organischen Farbstoffe:

Farbstoff	Jahreszeit	Belichtungsdauer	Resultat: Intensität der Bleichung	Änderung des Tones in:
Carminlack . .	Juni	8 Tage	in allen Aufdr. stark gebl.	braun
Casseler Braun	Juni-Juli	20 Tage	„ „ „ „ „	0
Carmin Nacarat	Juni-Juli	28 Tage	„ „ „ „ „	braun
Gummigutt . .	Juli-Aug.	1 Mon. 5 Tage	„ „ „ „ „	0
Ägypt. Mumie .	August-Septbr.	1 Mon. 12 Tage	in allen Aufträgen sehr stark gebleicht	0
Sepia	Septbr.-Novbr.	1 Mon. 18 Tage	in den dünnen Aufträgen deutlich gebleicht	0
Krapplack, rosa	Februar-April	2 Monate	in drei Aufträgen sehr deutlich gebleicht	0
Indigo . . .	Juli-Oktober	2 Mon. 11 Tage	in den dünnen Aufträgen sehr deutlich gebleicht	0
Krapplack, dunkel natürl.	März 04-Oktober 05	19 Monate	in den dünnen Aufträgen sehr deutlich gebleicht	0
Indischgelb . .		3 Jahre 4 Mon.	nur im dünnsten Auftrage merkl. gebleicht	0

Folgende Zusammenstellung zeigt, daß die neueren Farbstofflacke zwar die Lichtechtheit des natürlichen dunkeln Krapplacks und Indischgelbs nicht erreichen, die der anderen aber übertreffen:

Farbstoff	Jahreszeit	Belichtungsdauer	Resultat: Intensität der Bleichung	Änderung des Tones in:
Brillantlack .	Febr.-Mai	2 Mon. 2 Tage	in allen Aufdr. stark gebl.	0
Amaranthlack .	Febr.-Mai	3 Mon. 6 Tage	" " " " "	0
Echtblaulack .	Jan.-April	3 Mon. 16 Tage	" " " " "	grau
Echtrot . . .	Jan.-April	3 Mon. 18 Tage	in den dünnen Aufträgen schwach gebleicht	0
Echtgelblack .	Febr.-Juni	4 Mon. 18 Tage	in den dünnen Aufträgen deutlich gebleicht	0
Echtviolettlack	Jan.-Juni	5 Mon. 13 Tage	in allen Auftr. deutl. gebl.	rötlich
Moderot 5 . .	Jan.-Juni	5 Mon. 24 Tage	" " " " "	0

Versuche ergaben ferner, daß Lacke aus reinem Alizarin in Bezug auf Lichtbeständigkeit alle in Vergleich gezogenen Anthrachinonfarbstoffe übertreffen. Die Reingewinnung des synthetischen Alizarins begegnet zurzeit keinen nennenswerten technischen Schwierigkeiten. Anderseits lohnt sich die Isolierung des Alizarins aus dem Wurzelkrapp nicht. Es ist daher ersichtlich, daß die künstliche Darstellung von reinem Alizarin zur Herstellung von Alizarinlacken nicht nur eine technische Errungenschaft darstellt, sondern auch mit Recht die unreinen und lichtunechteren Wurzelkrappe verdrängt hat. In Künstlerkreisen wird vielfach darauf hingewiesen, daß französische Rosa-Krapplacke sehr viel schöner und ergiebiger sind, als deutsche Fabrikate gleicher Nuance. Die Untersuchung zeigte, daß alle französischen Rosalacke hauptsächlich Purpurin enthielten, während die deutschen Rosa-Krapplacke Alizarinlacke waren. Die größere Schönheit und Ergiebigkeit der ersteren Lacke wird also mit Mangel an Haltbarkeit im Lichte erkauft. Es ist daher eine Aufgabe der Lackfarbentechnik, möglichst brillante und ergiebige rosafarbige Alizarinlacke herzustellen. Dagegen werden Dank der gemachten Fortschritte in der Fabrikation von dunkelroten Lacken aus reinem Alizarin von deutschen Firmen schon seit einiger Zeit derartige Fabrikate in einer Schönheit der Nuance erzielt, welche jene der gleichtonigen Wurzelkrappe weit übertrifft und im Pulver, wie auch im Ölauftrage jene des Carmin Nacarat erreicht. — Es wird dann die Erhöhung der Lichtechtheit von Teerfarbstoffen durch Lackbildung besprochen, darauf der Begriff Farblack. Bezeichnet man die nach den Methoden der Türkischrotfärberei hergestellten ältesten organischen Farblacke als die typischen Verbindungen dieser Art für die Zwecke der Kunstmalerei, und sieht man in der bei ihnen vorhandenen Beständigkeit der Bindung zwischen anorganischem und organischem Bestandteile den Hauptwert derselben, so fallen weder die wasser- bez. ölunechten Tannin-, Arsenik- und Harzlacke u. s. w., noch die in Wasser unlöslichen Kalk-, Baryt-, Tonerde-, Bleisalze u. s. w. von Farbstoffsulfo- oder -carbonsäuren unter diesen engeren Begriff „Farblack“ und noch

weniger die in neuerer Zeit hergestellten Ausfällungen von Teerfarbstoffen auf anorganischen Substraten indifferenter Natur, wie Spat u. s. w. Denn hier kann eine chemische Bindung der organischen und anorganischen Bestandteile des sogen. Lackes nicht vorhanden sein und diese Fabrikate entsprechen auch im technischen Sinne dem Begriffe nicht, da nicht alle derselben ölecht hergestellt werden können. Faßt man sodann den Begriff „Farblack“ oder „Lackfarbstoff“ im physikalischen Sinne, d. h. versteht man darunter nur Verbindungen von organischen Farbstoffen mit solchen Metallverbindungen, welche geringes Lichtbrechungsvermögen besitzen, wie Tonerde u. s. w., so daß dieselben lasierende Eigenschaft erhalten, wie alle Lackfarben in der Auffassung des Malers, so fällt eine große Anzahl neuerer sogen. Teerfarblacke der beiden letztgenannten Gruppen auch nicht unter diesen Begriff. Es sind dies diejenigen, welche entweder in Substanz oder in Form unlöslicher Salze auf anorganischen Substraten von starkem Lichtbrechungsvermögen, wie Kreide, Zinkweiß, Bleiweiß, Lithopone, Bleisulfat, Ton, Kaolin, Grünerde, Bolus, Spat, Ocker, Mennige u. s. w. niedergeschlagen, oder mit denselben vermischt sind. Diese sogen. Farblacke sind vermöge des optischen Verhaltens der Substrate keine Lasurfarben, also Lackfarben im Sprachgebrauch des Malers, sondern Deckfarben und daher in optischer Hinsicht keineswegs mit Krapplack u. s. w. zu vergleichen. — Besprochen wird dann Zweck und Wirkung der Substrate bei Teerfarbstoffen. — Nach weiteren Versuchen ist die Lichtbeständigkeit und sonstige Brauchbarkeit von Teerfarblacken abhängig: 1. von der Lichtechtheit des betr. Teerfarbstoffes selbst; 2. von der chemischen Beschaffenheit des Farbstoffes und des Lackbildners; 3. von der Festigkeit der Bindung zwischen Farbstoff und Lackbildner. Letztere bedingt den Grad der Erhöhung der Lichtechtheit des Farblackes gegenüber jener des Farbstoffes, aus dem er hergestellt ist; er bedingt ferner bei basischen Farbstoffen auch den Grad der Kalkechtheit ihrer Lacke. Teilt man die zurzeit in der Papier- und Tapetenfabrikation, im Bunt- und Steindruck und in der Anstreicherei in Kalk und Öl verwendeten Körperfarbstoffe aus Teerfarblacken nach obigen Gesichtspunkten ein, so ergibt sich, daß die Tannin-Antimon-Harzlacke u. s. w. der basischen Farbstoffe der Triphenylmethanreihe weder bezüglich Licht-, Wasser- noch Ölechtheit weitgehenden Anforderungen entsprechen. Diesen kommen sehr nahe die Eosin-, Rhodaminlacke u. s. w. Auf höherer Stufe der Echtheit stehen schon die älteren Lacke aus Farbstoffsulfosäuren der Azogruppe. Weitgehenden Anforderungen entsprechen die neuesten Fabrikate aus dieser Klasse, doch werden auch diese in Bezug auf Lichtechtheit von Lacken aus o-Oxyketonfarbstoffen wie Alizarin u. s. w. übertroffen, und es müssen daher diese beständigsten aller gegenwärtig bekannten Lacke vorerst noch als Normallacke gelten. Die technische Anwendbarkeit der Lacke aus Teerfarbstoffen ergibt sich in erster Linie aus ihrer eigenen Haltbarkeit und in zweiter aus den Anforderungen, welche an die mit ihnen gefärbten Objekte in Bezug an deren Dauerhaftigkeit gestellt

werden. Es folgt hieraus, daß ein heutiger Teerfarbstoff, der die Echtheitseigenschaften der echtesten alten organischen Farblacke, der Krapplacke nicht erreicht, dort nicht Verwendung finden darf, wo auf längste Dauer der damit gefärbten Objekte gerechnet wird, nämlich in der Kunstmalerei. — Schließlich wird die Untersuchung der Lacke beschrieben.

Zur Bestimmung der Konsistenz von Lacken empfiehlt L. E. Andés (Chem. Rev. 1907, 76) ein Aräometer.

Das spez. Gewicht des Leinöles schwankt nach Utz (Chem. Rev. 1907, 137) zwischen 0,9224 und 0,9370.

Japanischer Lack enthält nach R. Majima (Ber. deutsch. 1907, 4390) 60 bis 80 Proz. Urushinsäure, je nach den Pflanzenarten, der Jahreszeit und der Herkunft. Sie gibt dem Lack die vortrefflichen Eigenschaften als Anstreichmittel.

Verfahren zur Umwandlung von Harzen in für Polier-, Lackier- und andere Zwecke geeignete, schellackähnliche Produkte, von G. Elkeles und E. Klie (D. R. P. Nr. 187 844), ist dadurch gekennzeichnet, daß die Harze nach bekannten Methoden in chlorhaltige Produkte übergeführt werden. 100 g Kopal werden in einer kochenden Lösung von 20 g Ätznatron und 500 g Wasser unter Umrühren gelöst. Die Lösung wird nach dem Abkühlen koliert und mit einer gesättigten Lösung von unterchlorigsaurem Natron so lange versetzt, bis der sich zunächst bildende Niederschlag beim Umrühren sich nicht mehr auflöst. Aus dieser Lösung fällt man dann durch Hinzufügen einer verdünnten Mineralsäure das gechlorte Harzprodukt aus, das dann ausgewaschen und getrocknet werden kann.

Verfahren zur Darstellung von als Ersatz für natürliche Harze und Lacke dienenden Kondensationsprodukten aus Phenolalkoholen der Fabriques de produits de chimie organique de laire (D. R. P. Nr. 189 262) ist dadurch gekennzeichnet, daß man diese auf Temperaturen über 100°, am besten im Vakuum, erhitzt. In eine Destillierblase von etwa 3 hl Inhalt gibt man 1 hk eines Phenolalkohols oder eine Mischung verschiedener Phenolalkohole in flüssigem oder festem Zustande. Im letzteren Falle wird die Masse vorsichtig bei nicht zu hoher Temperatur gegebenenfalls unter Rühren geschmolzen. Sobald die ganze Masse flüssig geworden ist, schließt man die Blase und evakuiert sie, indem gleichzeitig die Erhitzung so lange weiter gesteigert wird, als noch Wasser abgespalten wird; in einzelnen Fällen, besonders bei höher molekularen Phenolalkoholen (Kresylalkohol u. s. w.), erkennt man das Ende der Reaktion auch daran, daß die Masse trotz der Wärme eine konsistentere Form annimmt. Beim Erkalten wird die Reaktionsmasse alsbald vollkommen fest und hart. Die erhaltenen Produkte bilden gleichmäßige durchsichtige Massen vom Aussehen der natürlichen Harze. Sie lösen sich in Terpineol, Campheröl u. s. w. Aus der Lösung in Natronlauge werden sie durch Säuren wieder gefällt. Die Schmelzpunkte liegen zwischen 110° und 210°, die spec. Gewichte sind höher als 1,0. — Das Harz aus

o-Oxybenzylalkohol (Saligenin) bildet eine glashelle, schwach gelbliche Masse, die sich mit dem Nagel kaum ritzen läßt und unlöslich in Alkohol ist, Schmelzpunkt etwa bei 110°. Das Harz aus p-Oxybenzylalkohol bildet eine glashelle, fast farblose Masse von 1,06 spez. Gew., die bei etwa 115° schmilzt, in Alkohol unlöslich und mit dem Nagel kaum zu ritzen ist. Das Harz aus p-Kresylalkohol bildet eine sehr harte, durchsichtige, zuweilen etwas blasige Masse, die fast unlöslich in Alkohol, aber löslich in Terpineol, schwerem Campheröl u. s. w. ist und in ihren sonstigen Eigenschaften dem Kopalharz sehr ähnelt. Beim Erhitzen wird das Produkt um etwa 200° weich, ohne selbst bei 300° vollständig zu schmelzen.

Verfahren zur Darstellung harzartiger Körper zur Herstellung von Firnissen, Lacken, Siegellack u. dgl., von G. Orloff (D. R. P. Nr. 191 011), ist dadurch gekennzeichnet, daß man Terpentinöl mit Formaldehyd in Gegenwart von Schwefelsäure behandelt, mit Ammoniak neutralisiert und nach Trennen von Ammoniumsulfat mit Ammoniak erhitzt. Zu 100 Teilen Terpentinöl, am besten russischem oder polnischem Kienöl, läßt man langsam (tropfenweise), unter gutem Rühren, 200 Teile konzentrierte Schwefelsäure von 66° Bé. einfließen, indem man durch Abkühlen die Temperatur auf 40° hält. Nachdem die Schwefelsäure eingetragen worden ist, fügt man tropfenweise 55 bis 56 Teile Formalin (40 bis 39 Proz.) zu, wobei die Temperatur 40° nicht übersteigen soll. Das so erhaltene saure Gemisch läßt man 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur (15 bis 20°) stehen. Hierauf neutralisiert man unter Rühren mit Ammoniak (24 Proz.), wobei die schwarze Farbe der oben abgeschiedenen harzartigen Masse nach und nach in schwarzgrün umschlägt. Dieser Farbenumschlag ist nach erfolgter Neutralisierung vollendet. Nach Beendigung der Neutralisierung wird das Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur abgekühlt, dann die wässerige Lösung von dem gebildeten und ausgeschiedenen Ammoniumsulfat abgesaugt, von neuem die schwarzgrüne Masse mit wässerigem Ammoniak vermischt und eine Zeitlang zum Sieden erwärmt, wobei die Farbe der Masse nach und nach in gelb und rotgelb umschlägt. — Die gelbe Substanz wird von der wässerigen Lösung getrennt, mit Wasser wiederholt unter Sieden gewaschen, davon abgepreßt und bei 70 bis 80° getrocknet. Das so erhaltene Produkt bildet eine harzartige Masse von gelbbrauner Farbe; es ist in Alkohol, Benzol, Toluol, Äther, Eisessig zum Teil löslich mit gelblicher Farbe. Zur Umwandlung der nicht vollkommen löslichen harzartigen Masse in gut lösliches Produkt wird sie in einem hohen Destillationsapparat erhitzt, wobei von 80° etwa beginnend Wasser mit etwas Öl übergeht. Der Inhalt des Destillierapparates schäumt stark. Das stärkste Schäumen findet gegen 110 bis 150° statt. Darauf wird der Destillationsapparat auf 290° erwärmt. Die geschmolzene Masse wird aus dem Gefäß auslaufen gelassen und erstarrt beim Erkalten zu einem schwarzbraunen, harten Harz, das äußerst leicht in Benzol, Toluol, Essigester, in Alkohol, Petroleumäther aber zum Teil löslich ist. Die Lösungen

des Harzes im leichten Steinkohlenteeröl und Essigester geben schnell trocknende Lacke. Eine Beimischung von Magnesium- und Zinkresinat mit darauf niedergeschlagenen organischen Farbstoffen gibt beim Erhitzen farbige Lacke. Alle erhaltenen Lacke zeichnen sich durch besondere Elastizität aus. — Die Ausbeute beträgt z. B. aus russischem Kienöl im Mittel 80 bis 83 Proz. von dem ursprünglich angewandten Öl.

Mastixharz bespricht L. E. Andés (Chem. Rev. 1907, 190).

Abietinsäure im Harzöl wurde von A. Tschirch und M. Wolff (Arch. Pharm. 1907, 1) nachgewiesen.

Abietinsäure ist nach F. Koritschoner (Z. angew. 1907, 642) als Carbonsäure mit der Formel $C_{28}H_{30}O_2$ anzusehen.

Autoxydation des Kolophoniums. Nach W. Fahrion (Z. angew. 1907, 356) ist die Formel der Abietinsäure nicht $C_{19}H_{28}O_2$, sondern $C_{20}H_{30}O_2$; sie enthält zwei Doppelbindungen. An diese Doppelbindungen lagern sich bei der Autoxydation Sauerstoffmoleküle an, und es entstehen als Primärprodukte zwei amorphe, in Petroläther unlösliche Peroxyde, $C_{20}H_{30}O_4$ und $C_{20}H_{30}O_6$. Diese Peroxyde sind aber sehr unbeständig und geneigt zu molekularer Umlagerung. Die Umlagerungsprodukte sind ihrerseits sehr zur Wasserabspaltung geneigt und liefern Anhydroderivate, welche zum Teil in Petroläther löslich sind. Bei der Wasserabspaltung ist die Carboxylgruppe nur in geringem Maße beteiligt, immerhin enthalten alle Autoxydationsprodukte, wie auch das Kolophonium selbst, geringe Mengen von Säureanhydriden.

Verfälschung von Schellack. Welwart (Chemzg. 1907, 143) untersuchte einen völlig unbrauchbaren Schellack. Anscheinend enthielt derselbe Kondensationsprodukte aus Phenolen und Aldehyden, welche, unter gewissen Bedingungen hergestellt, alkohollöslich sind und mit natürlichem Schellack in verschiedenen Verhältnissen zusammengeschmolzen, das Aussehen von natürlichem Schellack zeigen.

Die Untersuchung von Schellack bespricht H. Endemann (Z. angew. 1907, 1776).

Die westafrikanischen Kopale, besonders den Angola-Kopal und den Kamerun-Kopal untersuchte A. Tschirch (Arch. Pharm. 1907, 415), A. Dubose (Bull. Rouen 1906, 372) den Kopal von Madagaskar.

Verfahren zur Herstellung einer witterungsbeständigen und feuersicheren Dachpappe von H. Cristen (D. R. P. Nr. 183 552) ist dadurch gekennzeichnet, daß auf die in bekannter Weise imprägnierte, noch klebrige Pappe Graphit in Flockenform aufgebracht und festgewalzt wird.

Vorrichtung zum Imprägnieren von Dachpappe mit offenen, von der Pfanne getragenen Lagern für die in U-förmigen Tragbügeln gelagerten Auf- und Abwickelwalzen und mit Trageisen über den Längsseiten der Pfanne zum Verlegen der bewickelten Rollen in der Pfanne, von Nebeling & Cp. (D. R. P. Nr. 180 958), ist dadurch gekennzeichnet, daß quer zur Pfanne eine mit Hängeeisen zum

Erfassen der U-förmigen Tragbügel versehener Schwenkhebel gelagert ist.

Rohpappen für die Dachpappenfabrikation bespricht W. Herzberg (M. Materialpr. 1907, 41). Als mittlere Stoffzusammensetzung ergibt sich aus 13 untersuchten Proben rund folgende:

30 Proz. Wolle,
40 „ Baumwolle,
20 „ Jute,
10 „ Verschiedenes (Leinen, Zellstoffe, Holzschliff u. a.).

Kautschuk.

Manihot-Anzapfungen auf der Agupflanzung in Togo ergaben für 1 k Kautschuk 0,98 Mk. Gewinnungskosten (Tropenpfl. 1907 Nr. 1).

Kautschukgewinnung in Afrika. Nach A. Zimmermann (Pflanzer 1907, 145) gehört die Gattung Mascarenhasia mit Landolphia und Clitandra zur Familie der Apocynaceen. Auf dem afrikanischen Festlande ist nur eine kautschukliefernde M.-Art bekannt: M. elastica K. Schum., ein in Deutsch-Ostafrika einheimischer, bis 10 m hoher Baum, der den auf dem Markte von Zanzibar als „mgoa" bezeichneten guten Kautschuk liefert. Den Milchsaft lassen die Eingeborenen auf der Rinde fest werden oder sie beschmieren sich damit Hände und Arme. Für Kulturzwecke ist das langsame Wachstum der Bäume hinderlich; junge Pflanzen bis zu zwei Jahren enthalten überhaupt keinen Kautschuk. — Auf Madagaskar sind weitere vier Manihotarten bekannt; sie liefern den „Majunga"-Kautschuk. Von der Gattung „Cryptostegia" sind zwei kautschukführende Arten bekannt: 1. C. grandiflora, in Deutsch-Ostafrika als Zierpflanze angebaut. Der Milchsaft läßt sich, wie bei M. elast., durch keines der gebräuchlichen Reagenzien auf der Rinde koagulieren; überhaupt tritt so wenig Milchsaft aus, daß nur ein Verfahren zur Gewinnung des Kautschuks aus den Blättern und der Rinde Aussicht auf Erfolg hat. 2. C. madagascariensis; das Gewinnungsverfahren der Eingeborenen ist noch unbekannt. Citronen- und Schwefelsäure koagulieren nicht, nur Erwärmen oder Fermentation.

Die Kautschukgewinnung in den deutschen Kolonien entwickelt sich in erfreulicher Weise [1]), so daß Aussicht vorhanden ist, daß die Kolonien nicht nur den größten Teil (vgl. J. 1906, 554), sondern den gesamten Bedarf Deutschlands decken können.

Kautschukplantagen in Ostafrika bespricht F. Ranniger (Pflanzer 1907 Nr. 8). Die Rinde des Baumes wird mit dem Koagulationsmittel solange feucht erhalten, bis der nach dem Anstechen ausfließende Milchsaft durch Aufnahme dieses Mittels am Baume selbst

1) Vgl. F. Fischer: Die Industrie Deutschlands und seiner Kolonien. 2. Aufl. (Leipzig 1908.)

koaguliert; die entstandenen Kautschukfäden werden zu Bällen aufgewickelt. Die Stämme sind vor dem Zapfen zu reinigen, am besten durch Abbürsten mit dem Koagulationsmittel. Während des Zapfens klettern trotz der Anstriche häufig Termiten an den Stämmen empor, die durch Hinauftragen von Erde den Kautschuk verunreinigen. Koaguliert wird mit Abkochungen gerbstoffreicher Rinde (Mimosen, Akazien), Fruchtsäften und Chemikalien. Die erstgenannten erteilen dem Kautschuk durch ihren hohen Farbstoffgehalt unerwünschte Färbungen, während die Kultur von Citronenbäumen zu umständlich und unsicher ist. Von den Chemikalien wäre Phenol vielversprechend (bestbewerteter Kautschuk geräuchert = Aufnahme von Phenol, Kreosot), aber es wirkt zerstörend auf die Hautzellen der Arbeiter. Zu empfehlen ist 2proz. Essigsäure, welche für den Heilprozeß der Zapfwunden günstiger ist als anorganische Säuren; wegen des Kreosotgehaltes ist Holzessig der reinen Säure vorzuziehen. Essigsäure lieferte günstige Ergebnisse.

Latex von Funtumia elastica untersuchte D. Spence (Inst. Tropics; Chemzg. 1907, 525).

Oxydation von Kautschuk. Nach R. Ditmar (Z. angew. 1907, 1680) hängt die Oxydationsfähigkeit des Kautschuks vom Harzgehalte des Rohkautschuks, von der Kautschuksorte selbst, vom Schwefelgehalte und von den verschiedenen Ingredienzien ab, welche als Füllstoffe zugesetzt werden. — Ein Zusatz von Glasmehl schützt vor schneller Oxydation (Gummizg. 1907, 234).

Den Einfluß des Waschwassers auf Kautschuk untersuchte R. Ditmar (Gummizg. 1907, 392). Darnach hat die Verwendung gewöhnlichen Wassers zum Waschen von Rohkautschuk häufig schlechte Vulkanisationsprodukte im Gefolge. Von den in solchem Wasser enthaltenen Salzen sind vor allem gefährlich die Chloride, in erster Linie das Magnesiumchlorid, aber auch das häufiger vorkommende Chlornatrium. Auf die Dampfdruckvulkanisation war ein Zusatz von Chlornatrium ohne Einfluß. Bei der Trockenvulkanisation waren ohne den in der Praxis angewandten Zusatz von Bleiglätte keine brauchbaren Muster zu erzielen; die mit Glättezusatz vulkanisierten Proben wiesen Schäden auf, woraus zu schließen ist, daß Kochsalz bei der Trockenvulkanisation des Kautschuks zerstörend wirkt.

Verfahren zur Gewinnung von Kautschuk, Guttapercha und Balata von D. Sandmann (D. R. P. Nr. 189 235) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die diese Gummiarten enthaltenden Pflanzenmilchsäfte mit fluorhaltigen Stoffen koaguliert.

Verfahren zum Reinigen von Rohkautschuk von B. Grätz (D. R. P. Nr. 188 981) besteht darin, daß dem als Extraktionsmittel zu verwendenden Amylalkohol zwecks Herabsetzung seiner Siedetemperatur ein Zusatz von Wasser gegeben wird.

Doppelwandiger Vulkanisierkessel oder Vakuumtrockenschrank mit im Vulkanisierraum angeordnetem, von außen bewegbarem Behälter für das Vulkanisiergut, von F. Gebauer (D. R. P. Nr. 179 767),

ist dadurch gekennzeichnet, daß die Achse des Behälters die Achse des Vulkanisierkessels schneidet, so daß bei der Drehung des Behälters ein Stillstand des im Vulkanisierkessel oder Vakuumschrank befindlichen Hilfmittels ausgeschlossen ist.

Verfahren zum Trocknen von Kautschuk, Guttapercha und anderen plastischen Massen, bei dem die zu trocknende Masse in einem luftverdünnten Raume erwärmt wird, von H. Bubenheim (D. R. P. Nr. 186 639), ist dadurch gekennzeichnet, daß gleichzeitig ein Durchkneten der Masse erfolgt.

Vorrichtung zur Herstellung von Schläuchen oder vollen Stangen aus zerkleinerten Abfällen von vulkanisiertem Kautschuk, der unter Druck geformt wird, von B. Roux (D. R. P. Nr. 190 266), ist dadurch gekennzeichnet, daß an dem Mundstück der bekannten Schlauchpresse eine Einrichtung zum Erhitzen und eine Einrichtung zum Abkühlen der durch das Mundstück gepreßten Masse angeordnet ist.

Verfahren zur Herstellung geformter Gegenstände aus Kautschuk, Guttapercha oder Balata von L. Morisse (D. R. P. Nr. 181 946) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die diese Stoffe enthaltenden Milchsäfte unmittelbar in Formen füllt, darin den Gummi mit an sich bekannten Mitteln zur Abscheidung bringt und gegebenenfalls vulkanisiert.

Verfahren zur Herstellung kalt vulkanisierter Gegenstände aus Kautschuk von A. S. Bowley (D. R. P. Nr. 179 556) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Gegenstände aus einer plastischen Masse geformt werden, die aus Kautschuk, vermischt mit Schwefelkohlenstoff, dem eine geringe Chlorschwefel beigemengt ist, besteht, so daß kurze Zeit nach der Formung infolge des in der Masse vorhandenen Chlorschwefels eine Vulkanisation der geformten Gegenstände erfolgt.

Verfahren zum Regenerieren von Kautschuk von Zühl & Eisemann (D. R. P. Nr. 188 574) ist dadurch gekennzeichnet, daß man den eventuell zerkleinerten Kautschuk mit oder ohne Anwendung von Druck mit Seifenlösung erhitzt.

Verfahren zum Regenerieren von Gummiabfällen von J. Neilson (D. R. P. Nr. 180 150) ist dadurch gekennzeichnet, daß die genannten Abfälle in Harzöl gelöst werden, worauf der Gummi aus der Lösung durch Aceton wieder gefällt wird.

Verfahren zum Entfernen von Gewebefasern aus zu regenerierenden Kautschukabfällen mit Hilfe von Alkali von L. T. Petersen (D. R. P. Nr. 190 506) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Abfälle mit einer schwachen Ätzalkalilösung bei einer ihren Siedepunkt nicht überschreitenden Temperatur und unter hohem hydraulischen Druck behandelt werden.

Verfahren zur Herstellung von Kautschukwaren aus Lösungen von S. Axelrod (D. R. P. Nr. 180 556) ist dadurch gekennzeichnet, daß die aus Kautschuklösungen mit leicht oder schwer

flüchtigen Lösungsmitteln gewonnene Schicht durch Fällungsmittel für Kautschuk gefällt wird.

Verfahren, um Luftschläuche für Fahrradreifen und andere elastische Kautschukgegenstände, die zur Aufnahme von Luft oder Gas dienen, luftdicht zu machen und zu erhalten, von T. H. B. Gayner (D. R. P. Nr. 188 149), ist dadurch gekennzeichnet, daß auf die nach außen gekehrte innere Seite des Luftbehälters zunächst mehrere dünne Schichten von durch kochendes Wasser verdünntem sogenannten „türkischen Vogelleim“ (hergestellt aus den Früchten des Sebestenenbaumes — Cordia Myxa) in der Weise aufgetragen werden, daß mit dem Auftragen der nächstfolgenden Schicht gewartet wird, bis aus der vorhergehenden Schicht der Wasserzusatz verdunstet ist, und schließlich eine stärkere Schicht aus unverdünntem türkischen Vogelleim aufgebracht wird.

Metallisch elastischer Stoff, bestehend aus der innigen Vereinigung von Kautschuk und feinen Metallspänen, von J. P. Crane (D. R. P. Nr. 185 033), ist dadurch gekennzeichnet, daß die Späne von feinen, gekräuselten, elastischen Metallfasern gebildet werden, die sich in der Masse verfilzen und dieser so einen festen Zusammenhang geben.

Den Einfluß von Bariumsulfat auf die Dampfdruckvulkanisation des Kautschuks untersuchte R. Ditmar (Gummizg. 1907, 419). Zerreißversuche ergaben auch bei wechselndem Gehalte an $BaSO_4$ ziemlich gleichbleibende Werte für Dehnung und Festigkeit. Bei den Oxydationsversuchen dagegen zeigte sich mit zunehmendem Gehalte an $BaSO_4$ eine fortschreitende Zunahme der Oxydationsfähigkeit; bei einem Gehalte von 4 Proz. $BaSO_4$ indessen fing dieses Verhalten an sich umzukehren.

Die Vulkanisation verschiedener Kautschuksorten untersuchte R. Ditmar (Chemzg. 1907, 638). Die Vulkanisationen der verschiedenen Kautschuksorten bei 4 At. und 15 At. ergaben, daß bei 15 At. fast alle Sorten in 20 Minuten ausvulkanisieren, während bei 4 At. in den meisten Fällen 40 Minuten nötig sind. Die Vulkanisation wird also durch einen erhöhten Atmosphärendruck sehr beschleunigt. Während bei 4 At. auch nach Ausvulkanisation verhältnismäßig wenig Schwefel vom Kautschuk gebunden wird, wird bei 15 At. in kürzerer Zeit fast der gesamte Schwefel gebunden. Die Belastungsfähigkeiten bei einer Vulkanisation von 4 At. und bei einer Vulkanisation von 15 At. unterscheiden sich im allgemeinen nur wenig. Hinsichtlich der Dehnung bis zum Riß zeigt sich aber eine Vulkanisation bei 15 At. bedeutend im Vorteil vor einer Vulkanisation bei 4 At. In Bezug auf die Oxydation hingegen steht der bei 15 At. vulkanisierte Kautschuk der Vulkanisation bei 4 At. bedeutend nach. Die Ursache hiervon liegt jedenfalls in einer stärkeren Depolymerisation des Kautschukmoleküls bei 15 At. — Im allgemeinen ist eine Vulkanisation bei höherem Atmosphärendruck hinsichtlich der Zeit, der Elastizität, des Gehaltes an gebundenem Schwefel einer Vulkanisation bei niedrigerem Atmosphären-

druck vorzuziehen. Für einen höheren Atmosphärendruck ergibt sich nur der Nachteil, daß der ausvulkanisierte Gummi rascher und leichter oxydiert als bei Anwendung eines niedrigeren Atmosphärendrucks.

Kautschuk bespricht C. Harries (Z. angew. 1907, 1265 u. 1969). Er zeigt, daß aus dem Kautschuk und der Guttapercha ohne große Schwierigkeit Lävulinsäure entsteht, andererseits ist bekannt, daß dieselbe Säure aus Kohlehydraten bez. Stärke gewonnen werden kann. Diese pflanzenphysiologischen Beziehungen sind für die Technik von weittragendster Bedeutung; gelänge es nämlich, die Lävulinsäure durch geeignete Reduktion in Kautschuk zurückzuverwandeln, so wäre die Möglichkeit gegeben, aus Stärke Kautschuk zu bereiten.

Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Kautschukarten untersuchte O. Gottlob (Z. angew. 1907, 2213). Bei der Behandlung von rohem oder gereinigtem Kautschuk verschiedener Herkunft mit salpetriger Säure von verschiedenem Gehalt an N_2O_4 erhält man Nitrosite, die zwar zunächst voneinander mehr oder minder verschieden sein können, sich aber alle auf denselben einheitlichen Körper, das von Harries beschriebene „Nitrosit c“ zurückführen lassen. — Die Annahme Alexanders von der Existenz eines „Nitrosates“ mit der Formel $C_9H_{16}N_2O_6$ erscheint nicht genügend gestützt. — Um aber das „Nitrosit c“ rein zu erhalten, muß man sich genau an die von Harries angegebene Methode halten. — Für die Ausführung von technischen Analysen scheint es nicht sehr wesentlich zu sein, welche Zusammensetzung der nitrosen Gase man wählt, jedoch ist mit Rücksicht auf die konstantere Zusammensetzung der entstehenden Niederschläge die Entwickelung des N_2O_3 aus Arsenik und verd. Salpetersäure vorzuziehen.

Die Nitrosite des Kautschuks untersuchte P. Alexander (Ber. deutsch. 1907, 1070). Bei der Untersuchung des Vulkanisationsschwefels wurde gefunden, daß die gesamte Menge des an den Kautschuk chemisch gebundenen Schwefels in das Nitrosat übergeht. Dies wurde dadurch festgestellt, daß die Vulkanisationskoeffizienten der Proben (d. h. die Schwefelmengen, die von 100 Teilen reiner Kautschuksubstanz aufgenommen werden) sowohl aus dem Schwefelgehalte der extrahierten Probe, als auch aus dem Schwefelgehalt des Nitrosats berechnet wurden. Im letzteren Falle wurden 2,4 g schwefelfreies Nitrosat 1 g Kautschuksubstanz gleichgestellt. Der Umstand, daß der Vulkanisationsschwefel quantitativ in das Nitrosat übergeht, macht es möglich, die Vulkanisationskoeffizienten von Kautschukprodukten mit Hilfe der Nitrosate zu bestimmen. Für die Bestimmung des Gehalts an Kautschuksubstanz ist die Verwendung der Nitrosate nicht uneingeschränkt zu empfehlen. Die Abweichungen zwischen den in der Probe enthaltenen Reinkautschukmengen, wie sie sich aus der Differenz ergeben, und den aus dem Nitrosat berechneten sind nicht unbeträchtlich. Trotzdem wird die Genauigkeit bei Bestimmung des Reinkautschukgehaltes vulkanisierter Produkte aus dem Nitrosat (2,4 g schwefelfreies Nitrosat =

1 g Reinkautschuk) in den meisten Fällen die mit der Differenzmethode erreichbare Genauigkeit übertreffen. — Es steht nicht vollkommen fest, daß in jeder der zahlreichen Rohkautschuksorten ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ der Träger der typischen Eigenschaften des Kautschuks ist. Die Untersuchungen haben gezeigt, daß sich eine große Anzahl der verschiedenartigsten Kautschuksorten bei der Einwirkung von Stickstoffdioxyd vollkommen gleichartig verhält und dasselbe Derivat des Dimethylcyclooctadiens liefert.

Nach ferneren Versuchen von Alexander (Z. angew. 1907, 1355) wird ein Produkt von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_4N_2$, d. h. der Weberschen Dinitrokautschuk, bei den von Weber angegebenen Versuchsbedingungen nicht gebildet. Dagegen haben die Angaben Webers insofern eine gewisse Bestätigung gefunden, als sich herausgestellt hat, daß bei der Einwirkung an Stickstoffdioxyd reicher Gase auf Kautschuk ein von dem Harriesschen Nitrosit $C_{10}H_{15}O_7N_3$ verschiedenes Einwirkungsprodukt entsteht. Dieser Verbindung kommt die Formel $C_9H_{12}O_6N_2$ zu. Zu einem Dinitrokautschuk steht sie insofern in naher Beziehung, als sie durch Oxydation aus einer solchen Verbindung entstanden gedacht werden kann. Sie ist mit großer Wahrscheinlichkeit als 5,6-Dinitrocycloocten-1-carbonsäure aufzufassen. Zur Unterscheidung von den Harriesschen Nitrositen wird dieses Produkt kurz als „Nitrosat“ bezeichnet. — Weich vulkanisierter Kautschuk verhält sich bei der Einwirkung von Stickstoffdioxyd im Prinzip genau wie der unvulkanisierte Kautschuk. Der Vulkanisationsschwefel geht quantitativ in das Nitrosat über, was als Beweis dafür angesehen werden muß, daß bei der Bildung der Verbindung $C_9H_{12}O_6N_2$ eine der doppelten Bindungen des Dimethylcyclooctadiens erhalten bleibt. Mit Hilfe der Nitrosate läßt sich der Vulkanisationskoeffizient weich vulkanisierter Kautschukprodukte leicht und sicher bestimmen. — Kautschuksorten der verschiedensten Herkunft zeigen bei der Nitrosierung ein durchaus gleichartiges Verhalten. Die geringen Verschiedenheiten sind auf das Vorhandensein schwer zu entfernender Beimengungen zurückzuführen. Es muß deshalb angenommen werden, daß in allen Kautschuksorten Dimethylcyclooctadien der Träger der typischen Eigenschaften des Kautschuks ist. Wahrscheinlich ist aber der Polymerisationsgrad der Dimethylcyclooctadienmoleküle bei verschiedenen Kautschuksorten verschieden, und gerade darin muß in erster Linie die Ursache für das verschiedenartige Verhalten erblickt werden, das die verschiedenen Kautschuksorten in physikalischer Beziehung zeigen.

Den Harzgehalt des Rohkautschuks bespricht F. Frank (Gummizg. 1907, 366 u. 467); die Angaben von Bourne sind wertlos.

Die mikroskopische Analyse von Kautschuk und Kautschukwaren bespricht R. Ditmar (Gummizg. 1907, 418).

Die Wertbestimmung von vulkanisiertem Kautschuk will T. Budde (Gummizg. 1907, 497) mit Hilfe des Tetrabromkautschuks ausführen.

Mineralzusätze in Kautschukmischungen und deren Untersuchung bespricht P. Breuil (Caoutchouc 1907 Nr. 4).

Die Albane von Ficus Vogelii untersuchte D. Spence (Ber. deutsch. 1907, 999).

Verfahren zur Erzielung eines weichen Griffes bei durch Guttapercha verbundener Doppelware von H. R. Müller (D. R. P. Nr. 183 903) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die wie bekannt hergestellte Ware durch ein Seifen- oder ähnliches Bad nimmt, um die Guttapercha zu erweichen, ohne sie zu lösen.

Die Regenerierung von Kautschuk geschieht nach R. Ditmar (Chemzg. 1907, 945) durch Entschwefelung oder durch Lösungsmittel. Für hygienische Gummiartikel sind diese Stoffe nicht verwendbar.

Handelsfaktisse untersuchte O. Dinglinger (Chemzg. 1907, 736). Die nichtschwimmenden Faktisse enthalten durchweg bedeutend mehr acetonunlösliches geschwefeltes Öl, als die schwimmenden. Diese enthalten aber auch nur wenig freies Öl, dafür viele organische Zusätze, wie Paraffin. Es scheint, als ob es nur schwer möglich wäre, Faktis ohne Zusatz von spezfisch leichten organischen Körpern schwimmend herzustellen. Gegen den Zusatz von Paraffin, Mineralölen und anderem ist nichts einzuwenden, wenn dem Gummifabrikanten der Gehalt an Paraffin oder anderen Zusätzen garantiert wird. Der schwimmende Faktis wird größtenteils bedeutend teuerer bezahlt und nur zu besseren Mischungen verwendet. Mischungen, denen ein einwandfreier Faktis, aber kein Paraffin zugesetzt werden darf, können leicht durch das im Faktis enthaltene Paraffin, von dem der Gummifabrikant keine Kenntnis erhält, verdorben werden. Dasselbe gilt natürlich in noch höherem Maße für Mineralöle, die dem Faktis zur Verbilligung oder zur Verringerung des spezifischen Gewichtes zugesetzt werden. — Es scheint das gebundene Öl zu dem gebundenen Schwefel in sehr ähnlichem Verhältnisse zu stehen wie das freie Öl zum freien Schwefel. Durch die Bestimmung des gebundenen Öles, sowie des gebundenen und freien Schwefels ließe sich also auf das freie Öl schließen. Durch Subtraktion des freien Schwefels und Öles von der Gesamtmenge des Acetonextraktes hätte man dann einen ungefähren Anhaltspunkt für die Menge der Zusätze. — Daß die nichtschwimmenden Faktisse bedeutend mehr Schwefel enthalten als die schwimmenden, rührt daher, daß zu ihrer Fabrikation, da sie schlechter bezahlt werden, geringwertigere oder nicht geblasene Öle genommen werden, die zur Schwefelung meist einer größeren Menge Schwefels bedürfen. — Ein Zusatz von Faktis braucht eine Kautschukmischung nicht immer zu verschlechtern. Im Gegenteil kann besonders bei nicht ganz guten Kautschuksorten der Zusatz eines geeigneten Faktis auf Reißfestigkeit und Elastizität erhöhend, auf die Oxydationsfähigkeit vermindernd wirken.

Verfahren zur Herstellung eines als Gummiersatz geeigneten Stoffes, dadurch gekennzeichnet, daß nach R. Köster (D. R. P.

Nr. 190 817) Ölsäure oder eine ungesättigte Fettsäure bei Gegenwart von Wasser und unter ständigem Umrühren mit frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd gekocht wird.

Verfahren zur Herstellung eines Fischbeinersatzes aus Kautschuk von L. Stern (D. R. P. Nr. 177 064) ist dadurch gekennzeichnet, daß einer Kautschuklösung spinnfähige Pflanzenfasern zugesetzt werden, worauf das entstehende Gemenge in bekannter Weise weiterbehandelt wird.

Verfahren zur Gewinnung von Grasgummi und ähnlichen Gummisorten von A. Bourdes (D. R. P. Nr. 186 952) ist dadurch gekennzeichnet, daß die den Gummi enthaltenden Pflanzenteile durch sogenannte Reißwölfe oder durch in gezahnten Trommeln sich bewegende Raufer fein zerrissen werden, und daß diese Reißmaschinen mit Durchlaßöffnungen versehen sind, die die zerkleinerten Teile ununterbrochen in kleinen Mengen auf ein mit Wasser bespültes Sieb fallen lassen, welch letzteres die Gummiteile zurückhält, die Holzteile aber zum wiederholten Zerreißen und Weiterbehandeln abgibt, wodurch bei ununterbrochenem Betriebe eine hohe Ausbeute an Kautschuk erzielt wird.

Celluloid u. dgl.

Verfahren zur Herstellung von Celluloidkörpern durch Blasen von Röhren, deren Weite etwa der mittleren Weite der Blasform entspricht, von K. Standfuß (D. R. P. Nr. 190 091), ist dadurch gekennzeichnet, daß die plattgedrückte Röhre an den Stellen, an denen die Blasform enger als die Röhre ist, vor dem Blasen mit entsprechenden Aussparungen versehen wird, die verschlossen werden, worauf die so vorbereitete Röhre frei in die Blasform eingelegt wird.

Maschine zur Herstellung von Kämmen aus Celluloid mit einer am Oberteil und einer am Unterteil einer Presse befestigten Stanze, die gleichzeitig das Herausschneiden, das Abrunden der Kammzähne und das Prägen des Kammrückens bewirken, von J. M. Torgue (D. R. P. Nr. 187 605), ist dadurch gekennzeichnet, daß die Stanzen so geformt sind, daß bei einem Arbeitsvorgange zwei Kämme hergestellt werden, von denen die Zähne des einen sich in den Zahnlücken des anderen befinden.

Verfahren, um Celluloid plastisch zu machen, von H. W. Cave-Browne-Cave (D. R. P. Nr. 178 944), ist dadurch gekennzeichnet, daß man das Celluloid den Dämpfen einer aus Alkohol und Holzgeist bestehenden Mischung, in welcher auch Campher aufgelöst sein kann, aussetzt.

Verfahren zur Verarbeitung von Celluloidabfällen und anderen Nitrocellulose enthaltenden Stoffen von G. Gérard (D. R. P. Nr. 185 190 u. 189 971) ist dadurch gekennzeichnet, daß man in die durch Behandeln solcher Stoffe mit Lösungen von Alkalihydraten ge-

wonnenen alkalischen Flüssigkeiten nach eventueller Neutralisierung Wasserdampf einleitet, der nach dem Austritt aus der alkalischen Flüssigkeit zwecks Zurückhaltung der mitgeführten Aldehyde und Ketone zuerst eine Natriumbisulfitlösung und zur Abscheidung des Camphers, des Naphthalins oder der mit Wasserdampf flüchtigen anderen Campherersatzmittel eine Wassersäule passiert.

Verfahren zur Darstellung celluloidähnlicher Massen der Badischen Anilin- & Sodafabrik (D. R. P. Nr. 180 208) besteht darin, daß man das s-Methylbenzoyltrichloranilid mit Nitrocellulose in bekannter Weise verarbeitet.

Verfahren zur Darstellung celluloidähnlicher Massen der Badischen Anilin- & Sodafabrik (D. R. P. Nr. 180 126) besteht darin, daß man den Campher bez. dessen Ersatzmittel ganz oder teilweise durch die von aromatischen Orthodiaminen sich ableitenden Amidine ersetzt.

Verfahren zur Herstellung celluloidartiger Massen von Zühl & Eisemann (D. R. P. Nr. 177 778) ist dadurch gekennzeichnet, daß man den aus den Nitrocellulose und Campherersatzmitteln bestehenden Massen Harze bez. harzartige Körper zusetzt, zum Zwecke, die Eigenschaften dieser Massen bezüglich Härte und Elastizität mit dem Camphercelluloid in Übereinstimmung zu bringen.

Verfahren zur Herstellung celluloidartiger Massen von C. Claessen (D. R. P. Nr. 178 133) ist dadurch gekennzeichnet, daß der Campher ganz oder teilweise durch solche Substitutionsprodukte des Harnstoffs ersetzt wird, in welchen die sämtlichen an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome durch organische Radikale ersetzt sind.

Verfahren zur Herstellung celluloidartiger Massen der Rheinischen Gummi- und Celluloid-Fabrik (D. R. P. Nr. 188 822) ist gekennzeichnet durch den völligen oder teilweisen Ersatz des Camphers oder schon bekannter Campherersatzmittel durch Kondensationsprodukte des Formaldehyds mit Terpenen, terpenhaltigen ätherischen Ölen, Harzen und Balsamen.

Verfahren zur Herstellung von celluloidartigen Massen von Basler & Cp. (D. R. P. Nr. 185 808) besteht darin, daß Borneol in einem Lösungsmittel für Nitrocellulose aufgelöst, die Lösung mit Nitrocellulose innig vermischt und nach Erzielung eines homogenen Produktes das Lösungsmittel wieder entfernt wird.

Verfahren zur Herstellung von geformten Celluloseverbindungen aus aliphatischen Celluloseestern unter Anwendung von Acetylentetrachlorid als Verflüssigungsmittel von L. Lederer (D. R. P. Nr. 188 542).

Zur Herstellung hornartiger Substanzen verarbeitet L. Lederer (D. R. P. Nr. 189 703) die Acetylcellulose mit Chloralalkoholaten für sich oder in Verbindung mit anderen Substanzen mit oder ohne Verwendung von Lösungsmitteln.

Verfahren zur Herstellung plastischer Massen aus Cellulosexanthogenat der Société française de la Viscose (D. R. P. Nr. 188 823) ist dadurch gekennzeichnet, daß man dieses im ungelösten Zustand nach gründlicher Durcharbeitung in geschlossenen Formgefäßen in an sich bekannter Weise erhitzt.

Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse aus Casein von L. Collardon (D. R. P. Nr. 186 388) ist dadurch gekennzeichnet, daß unlösliches Casein mit sehr geringen Mengen eines Lösungsmittels des Caseins unter Vermeidung der vollständigen Lösung befeuchtet und mit einem Härtungsmittel gemischt unter Druck und Wärme gepreßt wird.

Verfahren zur Nachbildung von Naturmustern, wie z. B. Horn, Perlmutter, Elfenbein und Marmor, durch eiweißartige Stoffe, insbesondere Casein, von R. Desgeorge (D. R. P. Nr. 178 827), ist dadurch gekennzeichnet, daß das Casein der Wirkung des elektrischen Stromes zwischen metallischen Elektroden in einem Elektrolyten ausgesetzt wird, dessen Anionen mit den Metallatomen der Anode lösliche Salze zu bilden vermögen, welche durch Bildung von Caseaten das Casein in den unlöslichen Zustand überführen und dabei dasselbe entsprechend ihrer Farbe färben.

Verfahren zur Herstellung eines plastischen durchsichtigen und zur Herstellung von Fäden, Häutchen, Böcken o. dgl. geeigneten Produktes, von H. Cathelineau und A. Fleury (D. R. P. Nr. 185 240), ist dadurch gekennzeichnet, daß man Casein mit einem Phenol (z. B. Carbolsäure, Kreosot oder Guajakol) mit oder ohne Druck erhitzt.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 185 241) wird das Verfahren dahin abgeändert, daß dem Gemisch von Phenol, Casein und Cellulose oder Cellulosederivaten ein Zusatz von Campher gegeben wird.

Verfahren zur Herstellung hornartiger plastischer Massen aus Keratinsubstanzen, wie Horn, Haaren u. dgl., von J. Hofmeier (D. R. P. Nr. 184 915), ist dadurch gekennzeichnet, daß die mit verdünnter Mineralsäure bei einer Temperatur bis etwa 70° behandelten Keratinsubstanzen so lange der Einwirkung eines alkalisch wirkenden Stoffes (z. B. Alkalilauge) ausgesetzt werden, bis eine Quellung der Masse eintritt, zum Zwecke, durch Kompression der Masse ein hornartiges Endprodukt zu erhalten, welches in an sich bekannter Weise durch Formaldehyd gehärtet werden kann.

Verfahren zur Bearbeitung von Kleberverbindungen von L. Sarason (D. R. P. Nr. 188 340) besteht darin, daß man die im Wasser unlöslichen, mit chemischen Fällungsmitteln erhältlichen Verbindungen des Klebers oder kleberhaltigen Materiales mit Formaldehyd behandelt.

Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse aus entfetteten und entkalkten Knochen- oder Osseinfasern von J. R. Hunter (D. R. P. Nr. 179 833) ist dadurch gekennzeichnet, daß die

voneinander losgelösten rauhen Osseinfasern durch Verweben, Verfilzen oder unter Anwendung hohen Druckes wieder miteinander vereinigt werden.

Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse aus koaguliertem Blut mittels Formaldehyd von H. Pflüger (D. R. P. Nr. 187 479) ist dadurch gekennzeichnet, daß vor der Beimischung des Formaldehyds zur Beschleunigung der Koagulation des Blutes essigsaurer Kalk und dann in an sich bekannter Weise pulverförmige oder körnige Füllstoffe (Sägemehl) und Farbstoffe (Ruß, Ocker, Bleiweiß) zugesetzt werden, zu dem Zwecke, durch die rasch eintretende Koagulation die Füllstoffteilchen in der Masse möglichst gleichmäßig zu verteilen.

Verfahren zur Herstellung plastischer Massen von F. Schnell (D. R. P. Nr. 186 997) ist dadurch gekennzeichnet, daß einem dicken Brei aus Getreidemehl und Wasser Pflanzenfasern oder Holzmehl, sowie geringe Mengen von Tierfasern zugesetzt werden, worauf das Ganze mit kieselsaurem Alkali vermischt und nach weiterem Durchkneten in passenden Formen gepreßt wird.

Verfahren zur Herstellung einer als Isoliermasse und als Imprägniermittel für Fasermaterial zu verwendenden plastischen Masse von E. Meier-Zimmerli (D. R. P. Nr. 188 546) besteht aus einer Mischung von erhitztem Wachs mit auf gleiche Temperatur gebrachtem chinesischen oder japanischen Holzöl oder einem anderen Öl dieser Gruppe.

Verfahren zur Herstellung plastischer Massen aus Torf der Rhadoonitwerke (D. R. P. Nr. 178 645) ist dadurch gekennzeichnet, daß dieser, in zerkleinertem Zustande mit Metallverbindungen vermischt, in trockenem Zustande unter Erwärmen einem hohen Druck ausgesetzt wird.

Aus Sand, Leinöl und einem Kohlenwasserstoff bestehende Formmasse von H. M. Soiple (D. R. P. Nr. 181 906) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus 98,02 Proz. Sand, 1,83 Proz. gekochtem Leinöl und 0,15 Proz. Gasolin von einem spez. Gewicht 0,72 besteht.

Verfahren zur Herstellung eines Glasersatzes von R. de Chazelles (D. R. P. Nr. 178 644) ist dadurch gekennzeichnet, daß man eine Lösung von Viscose in dünner Schicht auf Verstärkungseinlagen zum Gerinnen und zur Trockne bringt.

Gerberei, Leim.

Die Bedeutung der deutschen Schutzgebiete als Gerbmittelproduzenten bespricht J. Paessler[1]). Darnach macht die Erzeugung Deutschlands an Eichen- und Fichtenrinde für gerberische Zwecke nur etwa den 6. bis höchstens 5. Teil des Bedarfes

1) Zehn Jahre deutsche Versuchsanstalt für Lederindustrie in Freiberg.

seiner Lederindustrie aus. Deutschland ist also unbedingt darauf angewiesen, Gerbstoffe aus dem Ausland zu beziehen. Eichenrinde wird vorzugsweise aus Österreich-Ungarn, Frankreich, Belgien und Holland, Fichtenrinde, sowie der aus dieser hergestellte Fichtenrindenauszug namentlich aus Österreich-Ungarn zu uns eingeführt. Die Lederindustrie bedarf aber, um nach jeder Richtung hin in Wettbewerb treten zu können, nicht nur dieser, sondern auch noch anderer Gerbstoffe, die sich entweder durch einen höheren Gerbstoffgehalt oder durch einen niedrigeren Preis, auf die Einheit Gerbstoff bezogen, oder durch beides von den einheimischen Gerbstoffen, namentlich von der Eichenrinde, unterscheiden. Zur Befriedigung dieses Bedarfes werden vorzugsweise folgende Gerbstoffe und Gerbstoffauszüge von der deutschen Lederindustrie aus dem Auslande bezogen: Mimosenrinde aus Australien und Südafrika, Malletrinde aus Australien, Mangrovenrinde aus Afrika, Südamerika, Indien u. s. w., Valonea aus Kleinasien und Griechenland, Knoppern aus Österreich-Ungarn und den Donaustaaten, Myrobalanen aus Britisch-Indien, Dividivi aus Südamerika und Centralamerika, Algarobilla aus Südamerika, Quebrachoholz und der daraus hergestellte Auszug, soweit der letztere nicht in Deutschland selbst fabrikmäßig erzeugt wird, aus Südamerika (fast ausschließlich aus Argentinien), Eichenholzauszug aus Österreich-Ungarn und Kastanienholzauszug aus Frankreich und Italien. Sumach wird für gewisse Sonderzwecke verwendet und kommt insofern nicht als Ersatz für Eichen- oder Fichtenrinde in Betracht. — Deutschland führt für etwa 35 Millionen Mark Gerbmittel mehr ein als aus. — Es wird gezeigt, daß es in unseren Schutzgebieten eine Anzahl von Pflanzen gibt, die Gerbstoffe liefern oder zur Gewinnung von Gerbstoffen herangezogen werden können. Schenkt man der Gerbstofffrage in unseren Schutzgebieten eine größere Beachtung und sucht man nach weiteren gerbstoffführenden Pflanzen, von denen es sicherlich einige gibt, die bis jetzt als solche noch nicht erkannt worden sind, so wird die Auswahl noch größer werden. Ebenso wie man in Australien den gerberischen Wert des Malletbaumes erst vor wenigen Jahrzehnten, in weiteren Kreisen erst vor einigen Jahren kennen gelernt hat, so dürften wir in unseren Schutzgebieten auch noch viele andere Pflanzen besitzen, von denen die Rinde, Früchte oder andere Teile gerbstoffreich sind. Man soll sich aber bei der Lösung der Gerbstofffrage nicht nur hierauf beschränken, sondern auch bestrebt sein, regelrechte Anpflanzungen in Gestalt von Plantagen- oder Eingeborenenkulturen behufs Gewinnung von Gerbstoffen anzulegen, damit mit der Zeit die deutsche Lederindustrie in die Lage kommt, ihren Bedarf an ausländischen Gerbstoffen wenigstens zu einem großen Teil aus unseren eigenen Schutzgebieten zu decken[1]).

Einen Anfeuchte- und Mischapparat für fein gemahlene Gerbmittel beschreibt A. F. Diehl (Chemzg. 1907 Nr. 63).

---

1) Vgl. Fischer: Die Industrie Deutschlands und seiner Kolonien. 2. Aufl. (Leipzig 1908.)

Verschnittene Extrakte, besonders Mangroveextrakt bespricht W. Eitner (Gerber 1907, 61).

Konstitution des Tannins und des Quebrachogerbstoffes bespricht M. Nierenstein (Ber. deutsch. 1907, 4575).

Normal-Hautpulver für Gerbstoffanalysen empfiehlt H. G. Bennett (J. Chemical 1907, 455).

Gerbmittelanalyse. Nach H. R. Procter und H. G. Bennett (Leder. Coll. 1907, 21 u. 84) wird das Hautpulver aus Sägespänen von gekalkter Büffelhaut durch sorgfältiges Befreien von Kalk und Löslichem mittels Säure und gründlichen Waschens, Trocknen bei niederer Temperatur und Wiedermahlen hergestellt. Von dem lufttrocknen Pulver wird die 6,5 g des wasserfreien Produktes entsprechende Menge ermittelt und irgend ein Multiplum dieser Menge, entsprechend der Zahl der auszuführenden Analysen, mit der 10fachen Menge Wasser genäßt. Auf 100 g des wasserfreien Pulvers werden 2 g krystallisiertes Chromchlorid ($Cr_2Cl_6 . 12 H_2O$) in Wasser gelöst und mit 11,25 cc Normal-Natriumcarbonatlösung in das Salz $Cr_2Cl_3(OH)_3$ übergeführt, diese Lösung zu dem genäßten Hautpulver gegeben und das ganze 1 Stunde langsam geschüttelt. Das chromierte Hautpulver wird dann ausgepreßt und so lange gewaschen, bis es, mit destilliertem Wasser auf das gleiche Volumen wie beim Chromieren aufgefüllt und durchgemischt, ein Filtrat liefert, von dem 50 cc mit 1 Tropfen neutraler Kaliumchromatlösung und 4 Tropfen $\frac{n}{10}$-Silberlösung eine deutlich rote Färbung liefern. Das gewaschene chromierte Pulver wird ausgepreßt, bis es 70 bis 75 Proz. Wasser enthält, das Ganze gewogen und hieraus die 6,5 g trockner Haut entsprechende Menge Q berechnet. Diese Menge Q nebst 56,5—Q cc destillierten Wassers wird sofort zu 100 cc der unfiltrierten Gerbstofflösung gefügt, verkorkt und 15 Min. in einem rotierenden Schüttelapparat von mindestens 60 Umdrehungen in der Minute geschüttelt, hernach durch Leinen ausgepreßt, zum Filtrat 1 g Kaolin gefügt, umgerührt, durch ein Faltenfilter klar filtiert und 50 oder 100 cc des Filtrats eingedampft, getrocknet und gewogen. Wegen der Verdünnung muß der Rückstand mit $^3/_2$ multipliziert werden. (Vgl. J. Chemical 1907, 79.)

Gerbstoffanalyse der internationalen Kommission bespricht H. R. Procter (Leder. Coll. 1907, 129 u. 164). Darnach soll an Stelle der Filtermethode zur Entgerbung eine nachstehenden Vorschriften entsprechende Methode angewendet werden: Die 3,5 bis 4,5 g gerbende Substanz im Liter enthaltende Lösung soll durch Schütteln mit chromiertem Hautpulver entgerbt werden, bis in der klar filtrierten Flüssigkeit durch salzhaltige Gelatine oder Gelatinepepton keine Trübung hervorgebracht wird. Auf 100 cc Gerbstofflösung wird mit einem Male eine 6 bis 6,5 g trockener Haut entsprechende Menge Hautpulver zugegeben, welches im trockenen Zustande nicht weniger als 0,5 und nicht mehr als 2 Proz. Chrom enthalten und so weit ausgewaschen sein soll,

daß bei einem blinden Versuch mit destilliertem Wasser nicht mehr als 5 mg Trockenrückstand aus 100 cc hinterbleiben. Alles im Hautpulver enthaltene Wasser muß bestimmt und als Verdünnungswasser berechnet werden. — Earp und Bennett (das. S. 145 u. 149) machen Bemerkungen dazu.

Zur Untersuchung von Gerbmitteln empfiehlt W. Wislicenus (Leder. Coll. 1907, 169) sein Verfahren mit Tonerde.

Beurteilung von Gerbmitteln. Nach J. Paessler und W. Appelius (Leder. Coll. 1906, 412 u. 437) ist das Filterverfahren besser als das Schüttelverfahren. — Nach N. C. Reed (das. S. 437) ist das Filterverfahren im Prinzip falsch. — J. G. Parker (das. 1907, 37) empfiehlt das amerikanische Schüttelverfahren. — G. Herrenschmidt (das. S. 74) will Hautstücke verwenden.

Zur Bestimmung der Basizität der Chrombrühen werden nach F. K. Kopecky (Leder. Coll. 1907, 78) Sesquioxyde durch Fällung und in diesen der wahre Chromgehalt nach der Oxydation durch Titrieren mit $\frac{n}{10}$-Hyposulfit (1 cc = 0,0025 Cr_2O_3) bestimmt. Zur Ermittelung der „Acidität" wird eine 15,3 g Cr_2O_3 enthaltende Menge der Brühe zu 1000 cc verdünnt, zu 50 cc der verdünnten Lösung 2 g Magnesiumcarbonat gefügt und langsam zum Sieden erhitzt, gekocht, bis alle Kohlensäure ausgetrieben, die Flüssigkeit zu 100 cc aufgefüllt, filtriert und in 50 cc des Filtrats die Magnesia bestimmt, am einfachsten nach der Oxalatmethode. Die gefundene Menge MgO mit 4 multipliziert gibt den Betrag des durch die Säure neutralisierten Magnesiumoxyds für 100 cc der Chrombrühe oder für 10 g Chromalaun oder für 1,53 g Chromoxyd. — W. Appelius (das. S. 106) empfiehlt dafür Calciumcarbonat: $Cr_2(SO_4)_3 + 3\,CaCO_3 + 3\,H_2O = 3\,CaSO_4 + Cr_2(OH)_6 + 3\,CO_2$. Die bei dieser Reaktion frei werdende CO_2 ist der an Chrom gebundenen Säure äquivalent.

Die Untersuchung von Einbad-Chrombrühen beschreibt E. Stiasny (Gerber 1907, 77).

Theorie der Gerberei. Nach F. K. Kopecky (Leder. Coll. 1907, 273) ist die Gerbung der tierischen Haut ein rein physikalischer Prozeß. Chromleder ist Hautfaser, auf welcher sich ein Überzug von basischem Chromoxydsalz oder Chromoxyd abgesetzt hat mit der Wirkung, daß kochendes Wasser oder andere hydrolysierende Mittel die Hautfaser nicht mehr in Gelatine umwandeln. Bei der Mineralgerbung wirken alle Metalle gerbend, welche basische Salze bilden oder so schwache Basen sind, daß sie unlösliche oder schwerlösliche Hydrate liefern. Die gerbende Eigenschaft nimmt mit der Löslichkeit der Hydrate ab, bis sie Null wird. Bei der vegetabilischen Gerbung hängen die praktischen Resultate von der Geschicklichkeit des Ausführenden ab, den Prozeß zu einem rein physikalischen zu machen.

Die Wirkung von Formaldehyd auf Gerbstoffe untersuchten F. Jean und C. Frabot (Leder. Coll. 1907, 148).

Chemismus der Lederbildung. M. Nierenstein (Chemzg. 1907, 584) nimmt eine Aldehydbildung an.

Desinfektion milzbrandiger Häute. Nach Xylander (Arb. Gesundh. 1907, 457) kann die Wirkung des strömenden gesättigten Wasserdampfes von 70° durch gleichzeitiges Verdampfen von einem Desinfektionsmittel bedeutend gesteigert werden. Eine besondere intensive Wirkung zeigt der Formaldehydwasserdampf, sowohl freien als auch im Gewebe enthaltenen Sporen gegenüber. Die zu einer sicheren Desinfektion von trocknen eingewickelten Fellstücken erforderliche Tiefenwirkung ist trotz Anwendung eines Vakuums nicht zu erzielen. Bei naß eingewickelten oder durchfeuchteten Versuchsobjekten ist beim Verdampfen von Desinfektionsmitteln in demselben Apparat, welcher die zu desinfizierenden Stoffe enthält, die zur vollständigen Desinfektion notwendige Tiefenwirkung zu erzielen. Bei der Desinfektion in den Weichen zeigt auch der Formaldehyd gegenüber anderen Desinfektionsmitteln eine stark abtötende Wirkung auf Milzbrandsporen, welche noch durch Zusatz von Seife oder Weinsäure gesteigert werden kann. Zur sicheren Abtötung der Milzbrandsporen während der Weichheit ist ein Zusatz von 0,5 bis 1 Proz. einer 40proz. Formaldehydlösung nötig. Doch zeigte sich, daß Formaldehyd in dieser Konzentration einen stark schädigenden Einfluß auf die Felle ausgeübt hatte. Geringere Zusätze zum Weichwasser wie 0,5 Proz. einer 40proz. Formaldehydlösung sind nicht zweckmäßig, da durch dieselben eine vollkommene Abtötung der Milzbrandsporen in der für das Weichen der Häute üblichen Zeit nicht erzielt werden kann. Von einer Verwendung der anderen geprüften Desinfektionsmittel (Sublimat, Lysoform, Rohkresol, Kresolseifenlösung, Septoform) muß Abstand genommen werden.

Verfahren zum Entkalken von Häuten von A. Weinschenk (D. R. P. Nr. 181 727) ist gekennzeichnet durch die Anwendung von Lösungen der Pyridin- und Chinolinbasen in organischen Säuren, die in der Weise dargestellt werden, daß man zu einer organischen, wasserlösliche Kalksalze bildenden Carbonsäure so viel Pyridin oder dessen Homologe der Pyridin- und Chinolinreihe zusetzt, bis die Flüssigkeit Methylorange nicht mehr rötet. Es werden z. B. etwa 20 g Eisessig und 8 bis 9 g Pyridin in etwa 3,5 *l* Wasser gelöst. In diese Flüssigkeit bringt man ein durch Äschern kalkhaltig gewordenes, von mechanisch anhaftendem Kalk befreites Ziegenfell von mittlerer Größe und beizt etwa 5 Stunden bei 38 bis 40°. Bei Anwendung der angegebenen Quantität zeigt für gewöhnlich ein in die Beizflüssigkeit hineingebrachtes Lackmuspapier durch seine Rötung an, daß genügend Beize vorhanden ist. Für den Fall, daß die angegebene Indikation noch nicht vorliegt, setzt man noch so viel Essigsäurepyridin zu, bis sie eintritt. Weitere Operationen sind nicht erforderlich.

Verfahren zum Entkalken von Häuten von F. J. Oakes (D. R. P. Nr. 190 702) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Häute in einem Bade aus Schwefel und einem in alkoholischer Gärung befind-

lichen Kohlehydrat geweicht werden. Das Bad, in welches die Häute hineingelegt werden, wird annähernd in folgendem Verhältnis bereitet: $1^1/_2$ k Wasser auf 2 k Haut, 1 bis 5 Proz. des Hautgewichtes an Schwefel, d. h. $^1/_2$ bis $2^1/_2$ k Schwefel auf 150 k Wasser, und Glukose (Sirup) in derselben Menge wie Schwefel. Die Temperatur des Bades muß auf etwa 38° gehalten werden, und die Häute müssen von Zeit zu Zeit in dem Bade gewendet werden, damit sie der Wirkung des Bades gleichmäßig ausgesetzt sind. Die Häute bleiben in dem Bade so lange, bis letzteres eine bleibende saure Reaktion zeigt, was je nach der Dicke und besonderen Beschaffenheit der Häute kürzere oder längere Zeit erfordert. In jedem Falle nimmt aber die Entkalkung weniger Zeit in Anspruch, als ohne den Zusatz von Schwefel. Entsprechend der Beschaffenheit und der weiteren Bearbeitung der Häute können die angegebenen Mengenverhältnisse natürlich geändert werden, was durch Versuche leicht festgestellt werden kann. Bei dem Verfahren wird eine alkoholische Gärung der Kohlehydrate herbeigeführt, wodurch Äthylalkohol gebildet wird, was für die erfolgreiche Durchführung des vorliegenden Verfahrens wesentlich ist. In einigen Fällen kann die alkoholische Gärung infolge von in dem Bad zufällig enthaltener Fermente spontan eintreten, in den meisten Fällen wird jedoch dem Bade ein entsprechender Gärungserreger, insbesondere Hefe in geringer Menge zugesetzt. Nach dem Herausnehmen werden die Häute in der gewöhnlichen Weise mit Wasser gewaschen, worauf sie nicht allein die Schwellung verloren haben, sondern auch von den ungewünschten Kalkresten befreit sind. Sie sind weder alkalisch noch sauer und können daher ohne weitere Behandlung gegerbt werden.

Verfahren zum Gerben von Häuten und Fellen von A. Weinschenk (D. R. P. Nr. 184449) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die in üblicher Weise vorbereiteten Häute und Felle entweder zunächst mit Formaldehyd und dann mit α- oder β-Naphthol oder umgekehrt behandelt. — Es werden in der üblichen Weise zur Gerbung vorbereitete Häute oder Felle zunächst einige Zeit in einer $^1/_4$- bis $^1/_2$proz. Formaldehydlösung belassen. Das gebildete Formaldehydleder wird alsdann herausgenommen und der überschüssige Formaldehyd durch Auswaschen mit Wasser entfernt. Alsdann bringt man das Fell in eine Suspension von α- oder β-Naphthol, in wässeriger Lösung, und beläßt es (am besten unter zeitweiliger oder stetiger Bewegung) so lange darin, als noch Naphthol in die Haut eindringt. Die Gerbdauer bis zur garen Beschaffenheit schwankt bei dem so ausgeführten Verfahren innerhalb 1 bis 10 Wochen bei 12 bis 18°. Die von Ziegen-, Schaf- und Kalbfellen aufgenommenen Quantitäten Formaldehyd schwanken zwischen 10 und 50 g der handelsüblichen 40proz. Formaldehydlösung, diejenigen des Naphthols zwischen 100 und 300 g. — Oder 100 bis 300 g α- oder β-Naphthol werden zunächst in Wasser gelöst bez. suspendiert und für die Gerbung vorbereitete Häute oder Felle unter Bewegung des Ganzen hineingebracht. Hierbei dringen mäßige Quantitäten der Naph-

thole in die Haut ein, mit ihr sich chemisch bindend. Hierzu gibt man nun in einer oder mehreren Portionen 10 bis 50 g der üblichen 40proz. Formaldehydlösung zu und setzt die Gerbung unter Bewegung des Ganzen so lange fort, bis das Leder gar ist. Die Gerbung dauert so gleichfalls 1 bis 10 Wochen bei 12 bis 18°. — Oder man verreibt bei gewöhnlicher Temperatur (12 bis 18°) 100 bis 300 g α- oder β-Naphthol mit 20 bis 60 g 40proz. Formaldehydlösung zu einem Brei (ev. unter Zusatz von etwas Wasser) und gibt diesen allmählich zu für die Gerbung vorbereitete Häute oder Felle, welche in Wasser von 30 bis 35° suspendiert sind und in Bewegung gehalten werden. Die Zugabe darf nicht zu rasch erfolgen, da sonst der gebildete, leicht veränderliche Gerbstoff (aus Naphthol und Formaldehyd) ohne in die Haut einzudringen, zum Teil in unlösliches Methylendinaphthol übergeführt wird; vielmehr muß die Geschwindigkeit der Zugabe so bemessen werden, daß Gerbstoffbildung und Gerbung möglichst gleichen Schritt halten. So ausgeführt läßt sich die Gerbung bereits in 2 bis 3 Tagen beendigen.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 185 050) werden ähnliche Naphthol-leder erhalten, wenn man das Formaldehydleder durch Einwirkungsprodukte anderweitiger Aldehyde auf Häute ersetzt. Es können sowohl Einwirkungsprodukte von Aldehyden der aliphatischen als auch der aromatischen Reihe angewendet werden. Solche Aldehyde sind beispielsweise der Acetaldehyd, der Resorcyl-, der Pyrogalloaldehyd u. s. w. Ein ähnliches Resultat wird auch erhalten, wenn man die Aldehyde bei Gegenwart von Naphtholen bez. von Naphtholhäuten und Naphtholen zur Wirkung gelangen läßt.

Verfahren der Grubengerbung von M. Schmalfeldt (D. R. P. Nr. 180 501) ist dadurch gekennzeichnet, daß zum Versetzen der Häute in den Gruben angegorene Gerbmaterialien benutzt werden. — Die Gärung der Lohe wird in an sich bekannter Weise beispielsweise dadurch bewirkt, daß man sie in einem geschlossenen Raum in Haufen schichtet und mit einer Fermentbrühe, die z. B. aus 10 Teilen Wasser und 1 Teil Molke besteht, durchtränkt. In dem durchfeuchteten Haufen tritt alsbald Gärung ein, und es entwickelt sich eine ziemlich erhebliche Wärme. Durch Geruch und Geschmack kann man bald erkennen, daß die Masse stark sauer geworden ist. In diesem Zustande ist sie zur Verwendung in der Grube fertig. Das Versetzen der Häute mit der fermentierten Lohe geschieht in der üblichen Weise. Man erhält ein lohgares Leder bereits nach 26 bis 28 Tagen, während bisher etwa 7 Monate hierzu erforderlich waren. Der Gewichtsverlust der Rohhäute, welcher bisher bei gesalzenen Wildhäuten etwa 28 bis 32 Proz. bei der Grubengerbung betrug, wird nach dem vorliegenden Verfahren auf etwa 6 bis 11 Proz. herabgemindert. Endlich wird ein Leder erhalten, welches dem nach den bisherigen Grubengerbverfahren erzielten erheblich überlegen ist.

Verfahren zum Gerben von Häuten und Fellen mittels Chromsalzen von Boehringer Sohn (D. R. P. Nr. 187 216) ist

gekennzeichnet durch die Verwendung von Brühen, die basisch milchsaure Chromoxydsalze enthalten. Die zum Gerben fertigen, d. h. gewaschenen, enthaarten und gut entkalkten Blößen werden in ein Bad gebracht, das zweckmäßig 1 Proz. Kochsalz und so viel basisches Chromlaktat enthält, daß die Lösung 1,5° Bé. zeigt. In bestimmten Zwischenräumen steigert man den Gehalt des Bades an basischem Chromlaktat um je 0,5° Bé. bis auf etwa 3° Bé. Sobald eine Schnittprobe ergibt, daß die Blößen vollständig durchgegerbt sind, werden sie herausgenommen, mit warmem Wasser gespült, mit Borax- oder Wasserglaslösung neutralisiert und in üblicher Weise weiter verarbeitet. — Wie sich an Proben der so hergestellten Chromleder ergeben hat, weisen die mit basischem Chromlaktat erzeugten Leder eine viel größere Reißfestigkeit auf als die mit basischen Chloriden und Sulfaten hergestellten Chromleder, ein Umstand, der wahrscheinlich daher rührt, daß die etwa frei werdende Milchsäure auf das Leder nicht die zerstörende Wirkung wie eine Mineralsäure auszuüben im stande ist. — Die Herstellung des basischen Chromlaktates erfolgt z. B. durch Auflösen von 103 k trockenem Chromoxydhydrat $Cr(OH)_3$ in 360 k Milchsäure, 50proz., unter Erwärmen.

Schnellgerbverfahren unter Anwendung pflanzlicher Gerbstoffe in Gegenwart eines oder mehrerer neutraler nicht gerbend wirkender Salze von Bocciardo & Cp. (D. R. P. Nr. 179 610) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Hautblößen vor der vegetabilischen Gerbung mit neutralen nicht gerbend wirkenden Salzen und nicht gerbend wirkenden Säuren behandelt und nach beendeter Gerbung dem Leder die Salze und Säuren durch wiederholtes Waschen mit Wasser entzieht.

Entleerungsvorrichtung für Gerb- und Färbefässer mit einem besonderen Schöpfraum und sich mit dem Faß drehenden Schöpfmitteln von A. Wünsch (D. R. P. Nr. 178 805).

Antrieb für Gerbertrommeln von W. R. Smith (D. R. P. Nr. 180 739), Gerbfaß von C. J. Glasel (D. R. P. Nr. 181 999). — Werkzeugwalze für Gerbereimaschinen von A. H. Kehrhahn (D. R. P. Nr. 184 773).

Die Wirkungsweise des Arsenikäschers bespricht W. Eitner (Gerber 1907, 47), desgl. die Chromgerberei (das. S. 1).

Reißfestigkeit von Chromledern verschiedener Gerbung nach verschieden langer Aufbewahrung. Nach Paessler (Z. angew. 1907, 1799) wurden die Lederproben sofort nach der Herstellung und nach Lagerzeit von $1^1/_2$, 3, 6 und 12 Monaten auf ihre Reißfestigkeit untersucht. Um vergleichbares Material zu erhalten, wurden für jeden Einzelversuch 12 Reißfestigkeitsbestimmungen ausgeführt, und aus diesen wurde das Mittel gezogen. Die Reißfestigkeit erfuhr keine Abnahme.

Entsäuerung des Chromleders. Nach Kauschke (Z. angew. 1907, 1799) eignen sich Alkalien und stark alkalisch reagierende Salze nicht zur Entsäuerung, weil hierbei zu basische Salze oder sogar

Chromoxyde auf der Hautfaser niedergeschlagen würden, was ein schlechtes Leder liefert; besser geeignet sind Natriumbicarbonat, Borax und phosphorsaures Natrium, namentlich das letztere. Bei Bicarbonat ist auch schon eine gewisse Vorsicht geboten, weil die plötzliche Entwickelung von freier Kohlensäure im Leder selbst eine Sprengung der Fasern bewirken könne. Am besten hat sich eine Entsäuerung mit phosphorsaurem Natrium mit anschließender Verwendung von geringen Mengen von Natriumbicarbonat bewährt.

Verfahren zur Herstellung von künstlichem Leder aus mit Asphalt und Harz getränkten und unter Walzen gepreßten Faserstoffen von J. B. Granjon (D. R. P. Nr. 179 577) ist dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangsmaterial nur die Faserstoffe schon gebunden enthaltende Pappe- bez. Kartonblätter und als Bindemittel ein Gemisch von nur zähflüssigen, nicht erstarrenden Substanzen, nämlich Asphalt, Pech, Teer und etwas Harz verwendet, mit diesen die Oberflächen der Blätter bestrichen, diese hierauf in einer Trockenkammer einer Temperatur von etwa 100° und dann zwischen erwärmten Walzen einzeln oder gemeinsam einem entsprechenden Druck ausgesetzt werden, wobei zur Herstellung von Riemen vor dem Walzen zwischen die einzelnen Kartonblätter zweckmäßig Leinwand- event. Metall- o. dgl. Blätter eingelegt werden.

Verfahren zur Herstellung lederner Schutzhüllen für Preßluftradreifen von E. Laurent (D. R. P. Nr. 192 617) ist dadurch gekennzeichnet, daß das Leder im nassen Zustande auf eine Ringform gespannt, getrocknet und im angewärmten Zustande derartig in ein heißes Bad geschmolzener Kohlenwasserstoffe getaucht wird, daß nur die Lauffläche mit dieser durchtränkt und so versteift und gehärtet wird, während die Randteile geschmeidig bleiben.

Vorrichtung zum Färben von Leder (Fellen) von Wirz & Kathrein (D. R. P. Nr. 181 403) ist gekennzeichnet durch die Vereinigung einer sich drehenden, in die Färbeflüssigkeit eintauchenden Trommel, auf der die Felle befestigt sind, mit einer schwingend aufgehängten Mulde zur Aufnahme der Färbeflotte, derart, daß man in ununterbrochenem Betriebe arbeiten und die Mulde in bequemer Weise entleeren und wieder beschicken kann.

Maschinen zum Färben von Häuten und Leder von A. Dulac (D. R. P. Nr. 182 085), R. Rieder (D. R. P. Nr. 188 334), Rigaud Frères & Cp. (D. R. P. Nr. 183 396), Ch. Pichard (D. R. P. Nr. 183 922).

Verfahren, um die Oberfläche von Leder aufzubereiten und für Farbe aufnahmefähig zu machen, von H. Neumann (D. R. P. Nr. 178 016), ist dadurch gekennzeichnet, daß das mit Zinkstaub bestreute oder bestrichene Leder in einer ersten Arbeitsstufe in einem aus Alkalisulfitlösung bestehenden Bade entfärbt, abgespült, sowie zwecks Entfernung der entstandenen gelblichen Färbung der Einwirkung der Luft oder einer schwachen Säurelösung ausgesetzt

und dann ausgewaschen wird, ferner in einer zweiten Arbeitsstufe mit einer heißen konzentrierteren Lösung von Alkalisulfit behandelt und dann abgespült wird.

Verfahren zur Erzeugung von Anilinschwarz auf Chromleder von W. Epstein (D. R. P. Nr. 189 468) besteht darin, daß man die chromgaren Felle mit angesäuerten Lösungen von Bichromat oder Chromsäure und von Anilinsalz oder Salzen der Homologen des Anilins behandelt, welche das Bichromat bez. die Chromsäure in der für die Färbung erforderlichen Menge, das Anilinsalz dagegen in einem solchen Überschuß über die in konzentrierter oder stark angesäuerter Lösung nötige Menge von 2 Molekülen auf 1 Molekül Bichromat enthalten, daß bei der zur Anwendung kommenden Verdünnung des Färbebades noch glatte Schwarzbildung und vollständige Reduktion der Chromsäure eintritt. — Ein nach dem Einbadverfahren gegerbtes, ausgewaschenes, aber noch nicht neutralisiertes Chromkalbfell von 7000 qc Fläche und 1100 g Falzgewicht wurde in einer Glasbüchse mit eingeschliffenem Stopfen 3 Stunden lang in einer Lösung von 14 g Kaliumbichromat, 14 g Schwefelsäure und 40 g Anilinsalz in 2500 cc Wasser an einem Schüttelapparat geschüttelt. Die Färbeflotte enthält dann keine Chromsäure mehr. Diese Flotte wurde quantitativ abgegossen, das Fell zweimal mit je 3 *l* Wasser ausgewaschen und die Waschwässer gleichfalls gesammelt. Die Analyse ergab als Gesamtgehalt der Abwässer 6,55 g Chromoxyd. Da 14 g Kaliumbichromat 7,28 g Chromoxyd entsprechen, hatte sonach weder eine Entgerbung noch eine wesentliche Nachgerbung des Felles stattgefunden. Das Fell wurde darauf neutralisiert und gefettet und wie üblich fertiggestellt. Es war tiefschwarz auf der Narbenseite, blauschwarz auf der Fleischseite gefärbt und im Schnitt rein grünblau und vollständig frei von Chromsäure. Anstatt oder in Mischung mit Anilinsalz können auch Salze der homologen Basen zur Anwendung kommen.

Verfahren zur Herstellung eines pulverförmigen, ohne weitere Zusätze gebrauchsfertigen Lederfärbemittels, von Ch. Reinhold (D. R. P. Nr. 192 195) ist dadurch gekennzeichnet, daß der mit öligen oder fettigen Stoffen vermengten Farbe so lange Talkum zugemischt wird, bis das Ganze eine pulverförmige Masse bildet. — Der mit öligen oder fettigen Stoffen vermengten Farbe wird so lange Talkum zugemischt, bis das Ganze eine pulverförmige Masse bildet. Es wird z. B. in der Weise ausgeübt, daß 5 Teile Olivenöl, $2^1/_2$ Teile Cocosnußöl, 1 Teil venetianische Seife, 1 Teil Kalk, 1 Teil Schweineschmalz, 1 Teil Wachs, 1 Teil Zucker mit 1 Teil beliebiger Farbe innig vermischt werden. Zu dieser Mischung wird Talkum zugesetzt, und zwar so lange, bis die Mischung von dem Talkum aufgesogen ist und sich das Produkt als ein nicht staubender Puder darstellt. Die Staubfreiheit des Produktes ist darin begründet, daß die einzelnen mit der fettigen Substanz vollgesogenen Talkumkörperchen ein verhältnismäßig großes Gewicht besitzen und als staubförmiges Pulver bei ent-

stehendem Luftzug sich nicht zerstreuen können. Das Auftragen des Färbemittels geschieht in einfachster Weise durch Verreiben des Produktes auf dem Leder. Entsprechend einer mehr oder weniger intensiven Verarbeitung des Mittels durch Reiben mit einem wollenen Tuch wird der Glanz des gefärbten Leders ein höherer und haftet die Farbe besser.

Verfahren zur Reinigung bez. zum Färben von Glacéhandschuhen von J. Kjeldsen (D. R. P. Nr. 180595) ist gekennzeichnet durch die Verwendung einer creamartigen Masse, die dadurch erhalten wird, daß man Stearinsäure in Benzin oder ähnlichen Kohlenwasserstoffen löst und hierauf dieser Lösung eine wässerige konzentrierte Auflösung von Alkalien, Erdalkalien oder deren Salzen mit schwachen Säuren oder überschüssiges Ammoniak als Gas oder in gesättigter Lösung in Benzin oder ähnlichen Kohlenwasserstoffen hinzufügt, wobei einer dieser Lösungen gleichzeitig ein geeigneter Farbstoff beigefügt sein kann, um mit der Reinigung zugleich eine Färbung der betreffenden Gegenstände vornehmen zu können. Das Benzin wird mit konzentriertem Salmiakspiritus geschüttelt, und dieser ammoniakalischen Benzinlösung wird eine weitere Menge Benzin hinzugefügt, in welcher ein geeigneter Farbstoff (z. B. Nigrosin für schwarze Handschuhe) sowie so viel Stearinsäure aufgelöst ist, daß das ganze Gemisch 3 bis 6 Proz. Stearinsäure oder eine entsprechende Menge Seife mit Ammoniak in Überschuß enthält. Der Cream kann auch dadurch hergestellt werden, daß man gasförmiges Ammoniak in die Stearinsäure- oder Farbstofflösung einleitet. — Die Anwendung des Creams geschieht in der Weise, daß man eine entsprechende Menge hiervon mittels eines leinenen Lappens in das zu reinigende Leder einreibt; wenn der Cream beinahe eingetrocknet ist, wird der Handschuh oder das Leder mit einem reinen weichen Lappen abgewischt, damit etwa anhaftender Schmutz entfernt wird und gleichzeitig das Leder seine ursprüngliche Farbe annimmt. Durch Hinzufügung von ein wenig Lanolin kann mit Sicherheit vermieden werden, daß das Leder seine natürliche Weichheit und Biegsamkeit verliert.

Zum Färben von Haaren werden von der Akt.-Ges. für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 185041) die Färbungen mit Eisensalzen behandelt. 1 Teil pyrogallolsulfosaures Kalium wird in 18 Vol. Wasser gelöst und 2 Vol. 25proz. Ammoniak hinzugefügt. Mit dieser Lösung wird das zu färbende, vom Fett vorher möglichst befreite Haar gut befeuchtet; nach einstündiger Behandlung drückt man die überschüssige Lösung ab und tränkt das Haar mit einer Eisenchloridlösung, welche 1 g Eisenchlorid im Liter enthält. Das Haar nimmt hierbei eine dunkelbraune Färbung an, welche weder durch verdünnte Essigsäure noch durch Seifenlösung verändert wird. Soll eine weniger dunkle Färbung erzielt werden, so wird das Haar nach dem Anfärben mit der Lösung von Pyrogallolsulfosäure nicht nur ausgedrückt, sondern bis zur Entfernung aller überschüssigen Farbe gespült und hierauf mit der Eisenlösung behandelt. Man erhält so ein schönes, etwas helleres

Braun. Die angegebenen Konzentrationen können in weiten Grenzen abgeändert werden und statt des Eisenchlorids können mit demselben Erfolge andere Eisensalze, wie Eisensulfat u. s. w., verwendet werden. Die Bildung der ursprünglichen Färbung durch die Pyrogallolsulfosäure kann durch Zusatz von Oxydationsmitteln beschleunigt werden.

Verfahren zum Färben von Haaren derselben Akt.-Ges. (D. R. P. Nr. 179881) ist dadurch gekennzeichnet, daß man diese mit Lösungen von Monosulfosäuren des p-Phenylendiamin und p-Toluylendiamins, des o- und p-Aminophenols, des p-Aminodiphenylamins und seiner Homologen bei Gegenwart oder Abwesenheit oxydierender Agentien behandelt. — 4 Teile p-Phenylendiaminmonosulfosäure und 2 Teile kohlensaures Natrium werden in 100 Teilen Wasser gelöst. Diese Lösung wird mit einem halben Volum 3proz. Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt und das Haar sofort mit der Mischung durchtränkt. Die entstehende Färbung ist braun mit violettrotem Stich. — Ersetzt man die p-Phenylendiaminmonosulfosäure durch die gleiche Gewichtsmenge o-Aminophenolmonosulfosäure, so erzielt man ein wasch- und reibechtes gelbliches Blond. — 4 Teile der p-Aminodiphenylaminmonosulfosäure von Fränkel und Spiro (Pat. 77536), 2 Teile kohlensaures Natrium und 3 cc Natriumbisulfitlösung von 30° Bé. werden gelöst in 100 Teilen Wasser. Es wird ausgefärbt unter Zusatz von $^1/_2$ Volum Wasserstoffsuperoxydlösung. Die Ausfärbung ist echt, die Nuance braun mit einem Stich ins Rötliche. — Auch ohne Wasserstoffsuperoxydzusatz findet durch den Luftsauerstoff allmähliche, aber viel langsamere Färbung statt. — 40 g Aminodiphenylaminmonosulfosäure, durch Sulfurieren aus p-Aminodiphenylamin erhalten, werden in 20 g kohlensaurem Natrium und Wasser zum Liter gelöst. Die Lösung wird unmittelbar vor der Benutzung mit $^1/_2$ Volum Wasserstoffsuperoxydlösung von 3 Proz. gemischt. Die Ausfärbung auf Menschenhaar ist bereits nach einer halben Stunde fast schwarz. Beim Auswaschen des Haares geht nur ein kleiner Teil mit violetter Farbe herunter.

Verfahren zum Färben von Haaren, Pelzen u. dgl. mit p-p-Diamidodiphenylamin der Akt.-Ges. für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 187322) besteht darin, daß man die zu färbende Ware entweder ohne vorherige Beizung oder nach vorheriger Beizung mit Tonerdesalzen mit einer wässerigen Lösung von salzsaurem p-p-Diamidodiphenylamin und Wasserstoffsuperoxyd behandelt. — Man bereitet eine Lösung von salzsaurem p-p-Diamidodiphenylamin, welche im Liter 2 g dieses Salzes, 5 g Salzsäure 12° Bé., 40 g Wasserstoffsuperoxydlösung (3proz.) enthält. Mit dieser Lösung werden die zu färbenden Pelze etwa 3 Stunden lang behandelt und dann getrocknet; die entstandene Färbung ist ein schönes Grau ohne roten Stich. — Das zu färbende Fell wird mit einer Alaunlösung, welche im Liter 10 g Alaun enthält, etwa 12 Stunden vorgebeizt. Man behandelt dann etwa 3 Stunden mit einer Lösung, welche im Liter 2 g salzsaures p-p-Diamidodiphenylamin und 40 g Wasserstoffsuperoxydlösung (3proz.) enthält.

Verfahren zum Färben von Pelzwerk u. dgl. mittels p-Amidodiphenylamin derselben Akt.-Ges. (D. R. P. Nr. 187681) besteht darin, daß man die zu färbende Ware mit Tonerdesalzen vorbeizt und alsdann mit einer wässerigen Lösung von salzsaurem p-Amidodiphenylamin und Wasserstoffsuperoxyd behandelt. Das zu färbende Fell wird etwa 12 Stunden lang in einem Bade vorgebeizt, welches im Liter 10 g Alaun enthält. Alsdann wird mit einer wässerigen Lösung von salzsaurem p-Amidodiphenylamin gefärbt, welches im Liter 2 g dieses Salzes und 40 g Wasserstoffsuperoxydlösung (3proz.) enthält.

Verfahren zum Färben von Pelzen, Federn u. dgl. der Akt.-Ges. für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 190622) ist dadurch gekennzeichnet, daß diese mit einer Lösung von o-Amino-p-nitranilin ($NH_2 : NO_2 : NH_2 = 1:4:2$) mit oder ohne Zusatz eines Oxydationsmittels behandelt werden. — Man löst 2 g o-Amino-p-nitranilin der oben angegebenen Konstitution in 1 *l* Wasser unter Zusatz von so viel Salzsäure auf, daß die Lösung schwach sauer reagiert. Diese Lösung wird mit 20 g Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt und in dieses Färbebad das Fell eingebracht; nach etwa drei Stunden, wobei des öfteren umgerührt wird, hat sich die Farbe genügend entwickelt. Das Fell wird alsdann in der üblichen Weise gespült und getrocknet. Man erhält so eine dunkelorange, etwas bräunliche Färbung. Zur Erzielung hellerer Färbungen genügt es, etwa $^1/_2$ g Base auf 1 *l* Wasser unter Zusatz von etwa 5 g Wasserstoffsuperoxyd zu nehmen; man erhält alsdann ein schönes goldblond.

Leim. Verfahren zum Reinigen von Knochen für die Leimfabrikation von M. Siegfried (D. R. P. Nr. 177625) ist dadurch gekennzeichnet, daß die gegebenenfalls mit Säuren behandelten Knochen mit verdünntem wässerigen Ammoniak extrahiert werden.

Verfahren zur Reinigung von Gelatine von M. Siegfried (D. R. P. Nr. 185862) besteht darin, daß man ihre wässerigen Lösungen mit Ammoniak oder Ätzalkalien oder wasserlöslichen organischen Basen oder den Alkalisalzen oder den Ammoniumsalzen schwacher Säuren vermischt und von den entstandenen Niederschlägen trennt.

Verfahren zur Herstellung von Leim oder Gelatine aus Knochen und anderen leimgebenden Substanzen von O. Schneider (D. R. P. Nr. 178770) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Rohmaterialien vor oder nach dem Tränken mit einer Lösung von phosphorsauren Salzen, beispielsweise von phosphorsaurem Natrium, der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure unterworfen und dann in bekannter Weise auf Leim oder Gelatine verarbeitet werden.

Vorrichtung zur Gewinnung von Leim und Gelatine aus mehl- oder grießförmigem Leimgut von O. Schneider (D. R. P. Nr. 185292) besteht aus zwei beheizten, horizontal nebeneinander gelagerten cylindrischen, an ihren Enden mit entsprechenden Bogenstücken zu einer ringförmigen Leitung verbundenen Röhren, in welchen mittels

in den Röhren angeordneter schiffsschraubenförmiger Flügelräder den Rohmaterialien eine horizontale, spiralförmige Kreisbewegung erteilt wird, zum Zwecke, das Leimgut mit dem Wasser in möglichst innige Berührung zu bringen und das Gemisch dauernd an den Heizflächen vorbeizuführen.

Verfahren zum Bleichen von Leim der Badischen Anilin- & Sodafabrik (D. R. P. Nr. 187 261) ist dadurch gekennzeichnet, daß man den Leim mit dem basischen Zinksalz der Formaldehyd-sulfoxylsäure mit oder ohne Zusatz von organischen oder anorganischen Säuren erhitzt.

Herstellung von Gelatinetafeln von O. Koepff (D. R. P. Nr. 176 470). — Trockenvorrichtung für Gelatine und Leim (D. R. P. Nr. 178 965).

Zur Wasserbestimmung im Leim will J. Fels (Chemzg. 1907, 500) zunächst eine Stunde lang bei 110 bis 115° trocknen lassen. Man unterbricht die Trocknung. Hierauf bringt man das eben vorgetrocknete aufgeblähte Stück Leim durch Stoßen in Pulverform, wägt davon einen beliebigen Teil ab und bestimmt in diesem durch neuerliches Trocknen den restlichen Wassergehalt in bekannter Weise.

Zur Untersuchung von Leim beschreibt V. Cambon (Mon. sc. 1907, 399) ein sogen. Fusiometer zur Bestimmung des Schmelzpunktes der Gallert. — S. Küttner und C. Ulrich (Z. öffentl. 1907, 121) empfehlen das Verfahren.

Zur Beurteilung des Leims empfiehlt E. Halla (Z. angew. 1907, 24) die Stickstoffbestimmung. Er findet, daß der im Glutin durch Tannin fällbare Stickstoff gleich ist dem Gehalte des Gesamtstickstoffs des Glutins, und daß aus der im Glutintannat enthaltenen Stickstoffmenge die Menge des Glutins berechnet werden kann, wenn man den gefundenen Stickstoffgehalt mit dem Faktor 100 : 17,615 = 5,677 multipliziert.

Verfahren zur Darstellung eines trockenen, neutralen, wasserlöslichen Klebmittels aus Tangsäure der Société Française la Norgine (D. R. P. Nr. 182 827) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die auf bekannte Weise gewonnene Tangsäure warm preßt und in zerkleinertem Zustand der Einwirkung von Ammoniakdämpfen aussetzt, bis die Tangsäure in Ammoniumtanganat übergeführt ist, worauf dieses zur Entfernung überschüssigen Ammoniaks getrocknet wird.

Vorrichtung, um leicht schäumende Massen, insbesondere Harz zur Harzleimbereitung in offenem Gefäß unter Kühlung der aufsteigenden Massen zu kochen, von O. Schmidt (D. R. P. Nr. 188 330), ist dadurch gekennzeichnet, daß über dem Kochgefäß eine Kühlschlange angeordnet ist, die beliebig in das Gefäß herabgelassen und aus demselben entfernt werden kann, und deren Windungen sich nicht berühren und wenigstens zum Teil übereinander liegen.

Holzkonservierung.

Verfahren zum Imprägnieren von Hölzern mittels Eintauchens in ein auf über 100° erhitztes Bad behufs Entwässerung und Entlüftung und darauf folgenden Eintauchens in einen oder mehrere die kalten Imprägnierungsflüssigkeiten enthaltende Behälter, eventuell unter höherem als atmosphärischem Druck, von G. Conti-Vecchi (D. R. P. Nr. 183 795), ist dadurch gekennzeichnet, daß der aus dem Holz während seiner Entwässerung entweichende Dampf zu einer allmählichen Vorwärmung, Auslaugung und teilweisen Vorimprägnierung neuen Holzes benutzt wird, welches dann erst den Entwässerungs- und Imprägnierungsbädern unterworfen wird.

Verfahren zum Imprägnieren von Holz von G. Deditius (D. R. P. Nr. 188 613) ist gekennzeichnet durch die Verwendung des durch Destillation von Rohpetroleum über Schwefel erhaltenen, von den leicht siedenden Bestandteilen getrennten Destillats.

Verfahren zum Imprägnieren der einheimischen Laub- und Nadelhölzer mit Paraffin, Wachs, Terpentinöl, Harzen o. dgl., um sie für die Fabrikation von Sicherheitszündhölzern geeignet zu machen, der Holzwarenfabrik Rexroth-Lynen (D. R. P. Nr. 173 428), ist dadurch gekennzeichnet, daß die Imprägnierungsmittel durch Behandlung mit wasserlöslichen Ölen (z. B. Türkischrotöl) oder Seifen zunächst in den wasserlöslichen Zustand übergeführt und dann durch Kochen des Holzes mit einer wässerigen Lösung der so gebildeten Emulsion in die Poren des Holzes hineingeführt werden. 100 k Paraffin werden in einem Kessel geschmolzen und 100 k Türkischrotöl innig mit demselben verrührt. Die so entstandene Emulsion wird dann in 10 hl siedendes Wasser eingetragen und das Ganze gut umgerührt. In diese Lösung wird schließlich das Holz eingetragen, einige Zeit in derselben im Sieden erhalten, dann herausgenommen und getrocknet.

Verfahren zum Imprägnieren von Holz mit Teeröl der Berlin-Anhaltischen Maschinenbau-A.-G. (D. R. P. Nr. 189 232) ist dadurch gekennzeichnet, daß das zu imprägnierende Holz in einem Behälter den bei der Leuchtgasdarstellung, Holz- und Torfdestillation, Verkokung u. s. w. entstehenden teerölhaltigen Gasen nach Durchgang der Gase durch die Teervorlage, gegebenenfalls unter Anwendung von erhöhtem Druck oder Vakuum, zwecks Imprägnierung ausgesetzt wird.

Verfahren zur Tränkung von Holz mit einer beschränkten Menge von Teeröl oder anderen fäulniswidrig wirkenden öligen Stoffen von G. Rütgers (D. R. P. Nr. 186 530) ist dadurch gekennzeichnet, daß die in an sich bekannter Weise in das Holz eingeführte Tränkungsflüssigkeit durch heiße Druckluft möglichst gleichmäßig im Holze verteilt wird.

Zum Imprägnieren von Holz führt O. Heise (D. R. P. Nr. 182 408) die Imprägnierungsflüssigkeiten durch Druck in das Holz

ein und behandelt das Holz hierauf mit gespanntem oder überhitztem Dampf oder heißen Druckgasen oder Gemischen von gespanntem oder überhitztem Dampf mit heißen Druckgasen.

Verfahren zur Verhütung der Entzündungsgefahr beim Imprägnieren von Holz o. dgl. in geschlossenen Gefäßen mittels Teeröls oder anderer, entzündbare Stoffe enthaltender oder entwickelnder Flüssigkeiten unter Druck von Hülsberg & Cp. (D. R. P. Nr. 185 531) ist dadurch gekennzeichnet, daß die in das Holz einzupressende Druckluft zuvor der Hauptsache nach von ihrem Sauerstoffgehalt befreit wird.

Verfahren zum Imprägnieren und Wasserdichtmachen von Hölzern von R. Schubert (D. R. P. Nr. 189 265) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die mit geeigneten Salzen vollkommen durchsetzten Werkstücke in trockenem Zustand, erforderlichenfalls nach fertiger Bearbeitung ihrer Oberfläche, mit einer Schutzschicht von Paraffin, Wachs oder Stearinsäure oder von Gemischen dieser Stoffe versieht.

Verfahren, um Holzschwellen, Pfähle und ähnliche den Witterungseinflüssen ausgesetzte Holzgegenstände gegen die schädliche Einwirkung der Feuchtigkeit und sonstige Einflüsse zu schützen, von A. Poulsen (D. R. P. Nr. 181 677), ist dadurch gekennzeichnet, daß außer den zur Befestigung der Hölzer etwa erforderlichen Metallstücken in das Holz Metallnägel oder ähnliche metallene Gegenstände oder auch durchlöcherte Platten, lose aneinander gereihte Plattenstücke u. s. w., die aus einem Metall hergestellt sind, das unter dem Einflusse der Luft und der Feuchtigkeit allmählich in ein auflösbares Metallsalz umgewandelt wird, eingeschlagen bez. aufgebracht werden, zum Zwecke, die unter dem Einflusse der Atmosphärilien aus ihnen gebildete Salzlösung in das Holz eindringen zu lassen und dieses dadurch gegen Fäulnis, Schwamm, den Angriff von Tieren u. s. w. zu schützen.

Verfahren zur Erzeugung lichtechter Farben auf Holz mit Alizarinfarbstoffen von W. Zimmermann (D. R. P. Nr. 183 004) ist dadurch gekennzeichnet, daß man das Holz mit einer eine freie Säure, einen löslichen Alizarinfarbstoff und ein Metallsalz enthaltenden Lösung imprägniert und durch nachfolgende Einwirkung eines Alkalis die Lackbildung zwischen dem Alizarinfarbstoff und dem Metallsalz bewerkstelligt.

Neue Bücher[1]).

M. Bottler: Harze und Harzindustrie. (Hannover, M. Jänecke.) Pr. 4 Mk.

E. Eger: Seifenindustrie. (Hannover, M. Jänecke.) Pr. 2,40 Mk.

Emil Fischer: Untersuchungen in der Puringruppe. (Berlin, Jul. Springer.) Pr. 16,5 Mk.

F. Fischer: Die Industrie Deutschlands und seiner Kolonien. 2. Aufl. (Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft.)

Die kleine Schrift berücksichtigt auch besonders Baumwolle, Kautschuk, Fette u. dgl. organische Stoffe.

S. Fränkel: Deskriptive Biochemie mit besonderer Berücksichtigung der chemischen Arbeitsmethoden. (Wiesbaden, J. F. Bergmann.)

G. v. Georgievics: Lehrbuch der Farbenchemie. 3. Aufl. (Wien, F. Deuticke.) Pr. 10 Mk.

Chr. Grotewold: Die Zuckerindustrie, ihr Rohmaterial, ihre Technik und ihre volkswirtschaftliche Bedeutung. (Stuttgart, E. H. Moritz.)

P. Heermann: Färbereichemische Untersuchungen. (Berlin, Jul. Springer.) Pr. 9 Mk.

A. Heil und W. Esch: Handbuch der Gummiwarenfabrikation. (Dresden, Steinkopff & Springer.)

C. Heine: Die Baumwolle. Ihre Kultur, Ernte, Verarbeitung und der internationale Baumwollhandel. (Leipzig, Otto Wigand.)

Das Buch ist eine gute Übersetzung und Bearbeitung vom „Cotton“ von Ch. W. Burkett und C. H. Poe und berücksichtigt auch die deutschen Kolonien als baumwollproduzierendes Land. Bei der großen Bedeutung der Baumwolle für die Industrie Deutschlands ist diese Arbeit bestens zu empfehlen.

---

1) Der leichteren Übersicht wegen werden alle Bücher, welche dem Verf. des Jahresberichtes nicht eingeschickt wurden und die, welche nicht besonders empfehlenswert sind, lediglich mit Titel angeführt.

H. Hildebrandt: Neuere Arzneimittel. (Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft.)

Die Beziehungen zwischen deren chemischer Konstitution und pharmakologischer Wirkung mit Berücksichtigung synthetisch hergestellter Arzneimittel werden recht gut besprochen.

Jahrbuch des Vereins der Spiritusfabrikanten in Deutschland; Schriftl.: G. Heinzelmann. 7. Bd. (Berlin, P. Parey.)

Der vorliegende Ergänzungsband der Zeitschrift für Spiritusindustrie für 1907 enthält wertvolle Arbeiten aus dem Gesamtgebiete der Spiritusfabrikation und Stärkegewinnung.

Jahrbuch der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin, herausgegeben von M. Delbrück, redigiert von W. Rommel. (Berlin, P. Parey.)

Der Ergänzungsband zur Wochenschrift für Brauerei für 1907 bringt auf 782 Seiten eine Fülle von recht beachtenswerten Arbeiten über Malz, Hefe, Brauerei u. dgl.

A. Klöcker: Die Gärungsorganismen in der Theorie und Praxis der Alkoholgärungsgewerbe. (Stuttgart, M. Waag.)

B. Lach: Die Gewinnung und Verarbeitung des Glycerins. (Halle, W. Knapp.) Pr. 3,60 Mk.

F. Lafar: Handbuch der technischen Mykologie. 4. Bd.: Spezielle Mykologie und Physiologie der Hefen und Schimmelpilze. (Jena, G. Fischer.)

F. Merklen: Die Kernseifen, ihre Zusammensetzung und Fabrikation, deutsch von F. Goldschmidt. (Halle, W. Knapp.) Pr. 5 Mk.

Der Verf. bespricht die Bildung und das Verhalten der Seifen vom Standpunkte der physikalischen Chemie; sodann die Herstellung von Seife. Die Arbeit ist recht beachtenswert.

H. Miehe: Bakterien und ihre Bedeutung im praktischen Leben. (Leipzig, Quelle & Meyer.)

F. Neumann: Unsere Kenntnisse von Atmung, Zuckerverlust und Haltbarkeit der Zuckerrüben während der Aufbewahrung. (Berlin, P. Parey.) Pr. 2,50 Mk.

F. Rothenbach: Die Untersuchungsmethoden und Organismen des Gärungsessigs und seiner Rohstoffe. (Berlin, P. Parey.) Pr. 12 Mk.

J. Schmidt: Synthetisch-organische Chemie der Neuzeit. (Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn.) Pr. 6,20 Mk.

Jedem Chemiker bestens zu empfehlen.

H. Schultze: Die Entwickelung der chemischen Industrie in Deutschland seit dem Jahre 1875. (Halle, Tausch & Grosse.) Pr. 10 Mk.

Eine volkswirtschaftliche Studie mit besonderer Berücksichtigung der Unternehmerverbände und der Rentabilität der Aktiengesellschaften will der Verf. liefern, was ihm für die chemische Industrie im engeren Sinne auch recht gut gelungen ist. Bergbau, Brennstoffe, Metalle, ferner Zucker, Gärungsgewerbe, Faserstoffe, Färberei, Gerberei, Kautschuk u. dgl. sind allerdings nicht berücksichtigt, wodurch die ganze Darstellung etwas einseitig wird.

C. G. Schwalbe: Neuere Färbetheorien. (Stuttgart, F. Enke.) Pr. 3,50 Mk.

J. Spennrath: Materiallehre für die Textilindustrie, enthaltend die Rohstoffe sowie die Herstellung und Untersuchung der Gespinste. (Berlin, M. Krayn.)

C. Stiepel: Die Grundzüge der allgemeinen Chemie und die Technik der Untersuchung der Rohmaterialien und der Betriebskontrolle in der Seifenindustrie. (Augsburg, H. Ziolkowsky.)

F. Stockhausen: Ökologie, „Anhäufungen“ nach Beijerinck. Beiträge zur natürlichen Reinzucht der Mikroorganismen. (Berlin, Institut für Gärungsgewerbe.) Pr. 4 Mk.

E. Struve: Der Verbrauch alkoholischer Getränke in den Haupt-Kulturländern. (Berlin, P. Parey.) Pr. 2 Mk.

K. Süvern: Die künstliche Seide. Ihre Herstellung, Eigenschaften und Verwendung. 2. Aufl. (Berlin, Jul. Springer.)

Das Buch ist unter besonderer Berücksichtigung der Patentliteratur bearbeitet und gibt so eine vortreffliche Darstellung des heutigen Standes dieser wichtigen Industrie.

L. Thiele: Die Fabrikation von Leim und Gelatine. (Hannover, M. Jänecke.) Pr. 2,20 Mk.

Autoren-Register.

Acheson, E. G., Graphit 523.
Ackermann, E., Milch 276.
Ahrens, F. B., Steinkohlenöle 67.
Ahrens, O., Fleisch 279.
Aktiebolaget Separator, Schleudermaschine 248.
Akt.-Ges. für Anilinfabrikation, Tertiärbutyltoluol 27.
— Indophenol 28.
— Tetraalkyldiaminodiphenylmethanmonosulfosäuren 29.
— Aminophenyloxynaphthimidazoldisulfosäure 29.
— Oxynaphthimidazolsulfosäure 30.
— Aminooxyderivate 32.
— Naphtholmonosulfosäuren 69.
— Borsäuresalze 69.
— Urethan 70.
— Schwefelfarbstoffe 133.
— blaue Schwefelfarbstoffe 133.
— gelbe Wollfarbstoffe 134.
— grüne Säurefarbstoffe 143.
— Safraninreihe 144.
— blaue Wollfarbstoffe 146.
— violette Wollfarbstoffe 147.
— Aminonaphtholsulfosäure 160.
— Monoazofarbstoff 179. 180.
— Disazofarbstoffe 180. 181.
— orangefarbener Farbstoff 207.
— Färbverfahren 433.
— Schwefelgelb G extra 468.
— Photographie 508.
— Haarefärben 574. 576.
Alexander, P., Kautschuk 558.
Allgemeine Industriegesellschaft, Photographie 509.
Andés, L. E., Lacke 551.
— Mastixharz 553.
Andrlik, K., Rübensamen 218.
— Rübenabblatten 218.
— Nährstoffverbrauch 218.
— Stickstoff 219.
Andrlik, K., Diffusion 223.
— Zuckerbestimmung 259.
Anilinfarben- & Extraktfabriken vorm. J. R. Geigy, Oxymonoazofarbstoffe 200. 201.
Appelius, W., Gerbmittel 567.
Armstrong, E. F., Enzyme 385.
Arnold, J. M., Milch 273.
Aschan, O., Kienöl 130.
Ashwell, J. H., Faserstoffe 410.
— Garnebehandlung 431.
Aufhäuser, Öl 526.
Axelrod, S., Kautschukwaren 556.
Axmacher, A., Gewebebleichen *412.

Badische Anilin- & Sodafabrik, Aldehydedarstellung 8 u. 10.
— Formaldehydsulfoxylsäure 9.
— Alkylacylverbindungen 35.
— Dianthrachinonyl 36.
— Indoxyl 37.
— Diazonaphtholsulfosäuren 38.
— Benzanthronderivate 39.
— Säurenitrile 40.
— Oxybenzanthrone 41.
— Camphen 124.
— schwefelhaltige Farbstoffe 135.
— Küpenfarbstoffe 135.
— blauer Küpenfarbstoff 136.
— schwefelhaltige Küpenfarbstoffe 137.
— grüne Farbstoffe 149.
— Alizarin 161.
— Azinderivate 162.
— Anthracenreihe 163. 164. 165. 167.
— Dinitronaphthalinfarbstoff 165.
— Küpenfarbstoffe 166.
— orangeroter Küpenfarbstoff 167.
— Azofarbstoffe 181.
— Monoazofarbstoffe 182.
— Cellulose 401.
— Acetylverbindungen 402.
— Methylanthrachinon 433.

Badische Anilin- & Sodafabrik, Wollfärbungen 434. 435.
— Farbstoffe abziehen 448.
— Buntätzen 448.
— Textilfasernätzen 450.
— Celluloid 562.
— Leim 577.
Baier, E., Milch 276.
Barczewski, H., Spundverschlüsse 351.
Barschall, H., Fleischextrakt 281.
Bartelt, K., Myrtenöl 131.
Bartsch, C., Pergamentpapiere 505.
Basler chemische Fabrik, Carbaminsäureester 105.
— Camphendarstellung 122.
Basler & Cp., Celluloid 562.
Bates, F., Bleiacetat 257.
Batik, J., Glycerin 118.
Bauer, A., Hopfendarren 335.
Bauer, E., Brennerei 366.
Bauer, P., Gerstenbau 316.
— Braugerste 317.
— Kornzählverfahren 319.
— Malz 324.
Bauer, R., Isatin 66.
Baum, F., Dialkylbromacetamide 12.
Baumann, L., Changeanterzeugung 493.
— Ätzen 495.
Baur, E., Fleischextrakt 281.
Beadle, C., Papierstoff 499.
— Harznachweis 505.
Becke, M., Färbungen 424.
Becker, V., Oxazinfarbstoffe 179.
Beck & Rosenbaum Nachf., Kastenmälzerei 321.
Beddies, A., Käse 278.
Bedford, C. H., Spiritus 378.
Béhal, A., Alkoxyglykole 15.
Behrend, Malz 345.
Bellowitsch, Th., Eisencyanverbindungen 17.
Bemberg, J. P., A.-G., Cellulose 400.
Bendel, J., Ramie 408.
Bennett, H. G., Gerbmittel 566.
Berberich, F. M., Rahm 276.
Berga, F., Indigo 493.
Bergdolt, Keimtrommel 322.
— Schnellläuterung 346.
Berger, H., Zuckerrüben 230.
Bergmans, R., Zuckerlösungen *241.
Bergo, J. F., Würzekochkessel 342.
Bergreen, H., Diffusionsabwasser *220.
Bergsten, C., Körnergewicht 319.
— Gärbehälter 350.
— Rohmaltose 358.
Bergtheil, Indigo 132.
Berlin-Anhaltische Maschinenbau-A.-G., Holz 578.
Berliner, S., Seifen 539.
Bernhardt, F., Potasche 386.
Bernoulli, W., Toluolsulfochlorid 68.
Bernstein, A., Margarine 277.
Bertarelli, Mehl 273.
Bertrand, G., Graubrot 273.
— Yoghourt 275.
Bessler, L., Bier 351.
Bettges, W., Sarcinen 353.
Bing, F., Stärke 212.
Birkenstock, Öle 131.
Bischoff, C., Getränke 289.
Blake, J. C., Bleiacetat 257.
Blaubach, P., Linoleum 468.
Bleisch, C., Braugerste 317.
— Kubessaverfahren 343.
— Maischefilter 344.
— Läuterverfahren 345.
— Endvergärungsgrad 353.
Blouin, R. E., Zuckerrohr 269.
Bloxam, W. P., Indigo 132.
Blumenthal, F., Wollebeizen 432.
Blumer, E. R. L., Azofarbstoffe 444.
Blunk, C., undurchlässige Stoffe 466.
Bohle, J., Wärmeverluste 244.
— Rübensäfte 257.
Board, J. Th., Würzehefe 300.
Bocciardo & Cp., Gerberei 571.
Bockhout, Edamerkäse 278.
Böhm, L. K., Strohstoff 500.
Boehringer, C. F. & Söhne, Fettsäuren 16.
— Trioxypyrimidin 86.
— Campher 124.
Boehringer Sohn, Gerberei 570.
Boes, J., Arrak 378.
Böttiger, E., Oxydationsschwarz 490.
Bongiovanni, A., Hanfröstegruben 408.
Bonnaud, J. B. G., wasserdichter Stoff 465.
Bottler, M., Harze 580.
Bourdes, A., Gummi 561.
Bowley, A. S., Kautschuk 556.
Brasseur, C., Mehrfarbenphotographie 510.
Braun, K., Seife 544.
Breda, H., Denaturierungsmittel 379.
— Fettextraktion 514.
Bredlow, E., Maischleitung 366.
Bremer, W., Weizenkleber 273.
Breuil, P., Kautschuk 560.
Briem, H., Zuckerrübenstudien 218.
— Rübenkeimling 218.
— Abblattung 218.
— Raffinose 230.

Briem, H., Melassefutter 250.
Briggs, R. V., Indigo 132.
Bromberger Maschinenbauanstalt, Steinfänger 219.
Brown, A. J., Gerste 317.
Brown, H., Gerste 319.
— Diastase 334.
— Stickstofffragen 346.
— Getreide 317.
— Stickstoffverbindungen 323. 329.
Browne, C. A., Zuckerrohr 269.
Brückner, M., Waschmaschine 412.
Bruhns, G., Zuckerfüllmassen 246.
Brunstein, A., Anstrichmasse 545.
Buajlsteke, Bierwürze 342.
Bubenheim, H., Kautschuk 556.
Bucherer, H. T., Amidoverbindungen 68.
Buchner, G., Bienenwachs 527.
Budde, T., Kautschuk 559.
Budde & Cp., Effekteherstellung 446.
Bücheler, Hefenbereitung 302.
Bühler, C., Malz 324.
Burr, A., Rahm 276.
Busch, A., Jodquecksilber-Eiweiß 112.
— Quecksilbersalzlösungen 115.
— Formaldehyd 116.
Busche, W., Pferdefleisch 281.
Buschmann, A., Milch 274.
Buttenberg, P., Himbeersaft 289.

Callenberg, E., Gewebeentsäuern 430.
Cambon, V., Leim 577.
Casella, L. & Cp., Aminonaphthylsulfosäure 42.
— Thiosalicylsäure 43.
— Aminodiacetyldiaminophenol 43.
— gelbe Sulfinfarbstoffe 137.
— violetter Schwefelfarbstoff 138.
— blaue Wollfarbstoffe 151. 152.
— Oxymonoazofarbstoffe 183. 184.
— Polyazofarbstoffe 183.
— Azofarbstoffe 184.
— Sulfinfarbstoffe 442.
— chinierte Gewebe 461.
— Naphthylamin-Bordeaux 462.
— Druckverfahren 469.
Caspar, Ch. H., Maischverfahren *339.
Cathelineau, H., Massen 563.
Cave-Browne-Cave, Celluloid 561.
Cerny, F., Endvergärungsgrad 352.
— Malzmehl 353.
Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering, Benzoylalkylaminomethylpentanole 71.
— Dialkylmalonaminsäureester 72.
— Formaldehyd 73.
Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering, Holzteer 73.
— Dialkylbarbitursäuren 74.
Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, grüne Schwefelfarbstoffe 139.
— schwarzer Baumwollfarbstoff 186.
— Oxymonoazofarbstoffe 187.
— gelbe Monoazofarbstoffe 187. 188.
— Tetrachlorkohlenstoff 516.
Chemische Fabrik Grünau Landshoff & Meyer, Hydroxylverbindungen 25.
— Aminoverbindungen *25.
Chemische Fabrik von Heyden, A.-G., Antimonlactatdoppelsalze 15.
— Guajacolsulfosäuren 71.
— Fettsäureisobornylester 122.
— Santalolester 125.
Chemische Fabrik Rhenania, Organpräparate 119.
Chemische Fabrik „Schlempe", Cyanverbindungen 18.
Chemische Fabrik Uerdingen Lienau & Cp., Pinenhydrochlorid 122.
Chemische Fabrik vorm. Weiler-ter Meer, Chinochlorimide 64.
— Schwefelfarbstoffe 460.
Chemische Werke Hansa, Fettsäuren *534.
Chemische Werke vorm. Zerbe, Seife 540.
Chapman, L., Schmiermittel 524.
Chazelles, R. de, Glas 564.
Christensen, P., Ölkuchen 298.
Claassen, H., Diffusion 229.
— Zuckersäfte 234.
— Rübenuntersuchung 256.
— Reinheitbestimmung 258.
Claessen, C., Tetranitromethan 34.
— Celluloid 562.
Closmann, E. A., Wäschestücke 430.
Closs, F., Diffuseureinsatz 220.
Cluss, A., Braugerste 317.
Cohn, R., Cocosfett 278.
Conkling, A., Waschmaschine 412.
Consortium für elektrochemische Industrie, Acetylentriphenyltriamin 63.
— Extraktionsmittel 515.
Conti-Vechi, Holz 578.
Coomans, N., Bierwürze 342.
Cracau, J., Kakao 284.
Crane, J. P., Kautschuk 557.
Cristen, H., Dachpappe 553.
Croner, F., Ameisensäure 289.
Cross, C. F., Lignocellulosen 506.
Crumière, E., künstliche Seide 394
Cserhati, A., Zuckerrüben 218.

Dahlmann, L., Kaffee 285.
Dalén, G., Papierflecke 505.
Darmstädter, F., Hydrazobenzol 23.
— Hydrazokörper 24.
Daude, W., Zuckersaft 232.
Dechert, H., Essigherstellung 12.
Deditius, G., Holz 578.
Deer, N., Kolonialzucker 270.
Dehmel, F., Heizanlage 322.
Dehne, A. L. G., Filterpresse 232.
Dehnicke, J., Keimversuche 317.
Delbrück, M., Brauerei 581.
Dembitzki, Zuckersäfte 238.
Demolon, A., Gärung 306.
— Kognak 377.
Descamps, Hydrosulfite 239.
Desgeorge, R., Massen 563.
Détré, L., Faserstoffebehandeln *419.
Deutsche Gold- und Silber-Scheide-anstalt, Indoxylderivate 132.
Deutsche Kontinental-Gasges., Ammoniakwasser *20.
Deutsche Linoleum- und Wachstuch-Comp., Linoleummasse 468.
Deutsche Malzfabrik, Bier 289.
Deutsche Raster-Gesellsch., Autotypie-Raster 511.
Deutsche Sprengstoff-Akt.-Ges., Monochlorhydrin 208.
Dieckmann, F., Luftwasserweiche 321.
Diehl, A. F., Gerbmittel 565.
Diederichs, R., Textilgut *414.
Dieffenbach, O., Nitrosolbenzol 23.
Dieterich, K., Bienenwachs 527.
Dietsche, R., Würze 338.
— Nachverzuckerung 338.
Dietze, Kaffee 287.
Dillmann, A., Bildereinätzen 511.
Dinglinger, O., Handelsfaktisse 560.
Ditmar, R., Kautschuk 555.
— Bariumsulfat 557.
— Vulkanisation 557.
— Kautschukanalyse 559.
— Kautschukregenerierung 560.
Ditz, H., Formaldehyd 7.
— Cellulose 507.
Dobler, F., Papiermaschine 503.
Doby, G., Formaldehyd 7.
Donnersmarcksche Kunstseiden- und Acetatwerke, Garnspulen auswaschen 400.
Drabble, E., Hefegifte 309.
Drac, C. J., Farbenphotographie 511.
Drawe, W., Waschmaschine 412.
Dreaper, W. P., Kunstseide 406.
Drum, C., Stärke 212.
Dubose, A., Kopale 553.
Dubuisson, A., Butter 276.
Duflos, A., Malzwenden 322.
Dulac, A., Leder 572.
Dunlop, H., Schweineschmalz 284.
Duvel, Getreide 317.

Earp, Gerbmittel 567.
Ebert, W., Chlorbleiche 500.
— Braunschliff 500.
Eckenbrecher, E. v., Kartoffelanbau 212.
— Gerstenanbau 316.
Eckhardt, F., Gerstenbonitierer 319.
Effront, J., Sporenwirkung 311.
Eger, E., Seife 580.
Ehrhorn, J., Hopfendarren 335.
Ehrich, E., Ausbeute 358.
Ehrlich, F., Wasser 252.
— Fuselölbildung 306.
Eibner, A., Teerfarbstoffe 547.
Eichmann, R., Sulfitcellulose 499.
Eickmann, R., Mineralöle 525.
Eisner, G., Grünmalz 321.
Eitner, W., Mangrove 566.
— Gerberei 571.
Elbers, W., Appretieren 426.
— Imprägnieren 465.
Elhardt, A., Söhne, Wollebeizen 482.
Elkeles, G., Harze 551.
Ellrodt, G., Brennereien 373.
Emerson, A. S., Waschmaschine 412.
Emmerich, R., Milch 273.
Endemann, H., Malonsäure 17.
— Schellack 553.
Engel, F., Denaturierungsmittel 379.
Entholt, G., Mehl 272.
Eppendahl, F., Waschmittel 488.
Epstein, W., Leder 573.
Erban, F., Indanthren 443.
— Färberei 487.
— Oxydieren 489.
— Indanthrenfarben 490.
— Paranitranilin 490.
Erdmann, E., Aminodiphenylamin 64.
Erfurt, M., Papiermaschine 504.
Ernest, A., Zuckerrüben 230.
Escales, R., Chromoxyd 432.
Esch, W., Gummi 580.
Esser & Cp., Färbebottich *416.
Evans, M., Faserstoffe *417.

Faber, F. C. v., Pustelschorf 219.
Fabriques de produits de chimie organique de laire, Harze 551.
Färberei- u. Appreturges., Schleudermaschine *420.

Fahrion, W., Fettanalysen 526.
— Seifenanalyse 544.
— Kolophonium 553.
Fallada, O., Rübensamenknäule 218.
— Rübenkrankheiten 219.
— Saftgewinnung 222.
— Trockenschnitte 231.
— Digestion 259.
Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp., Formaldehyd 8.
— Methylencitronensäure 14.
— Monoacetyltriamidobasen 44.
— Anthrachinondisulfosäure 45.
— Coerthioniumverbindungen 45.
— Dialkylbarbitursäure 74. 75.
— Methylencitrylsalicylsäure 76.
— Benzoylaminoacetobrenzcatechinäther 77.
— Aminoacetobrenzcatechin 78.
— Alkyläther 79.
— Alkyloxyacetylverbindungen 80.
— Jodpräparate 81.
— Monojodbehensäure 82.
— Methylencitronensäuredihalogeniden 83.
— Monojodfettsäuren 83. 85.
— Monobromfettsäuren 84.
— Nucleinsäure 85.
— Thioharnstoff 86.
— Gallocyaninfarbstoffe 153. 204.
— grüner Säurefarbstoff 168.
— Arylaminonaphtholsulfosäure 168.
— Anthrachinonderivate 169. 170.
— Anthracenderivate 169.
— Diaminochrysazinmonosulfosäure 171.
— Anthracenreihe 172.
— Oxyazofarbstoffe 189.
— Monoazofarbstoffe 190. 192.
— Oxymonoazofarbstoffe 191.
— roter Baumwollfarbstoff 192.
— Farblackherstellung 207.
— Acetylverbindung 403.
— Echtlichtgelb R G 470.
— Färbereiverfahren 471. 475.
Farbwerke vorm. Durand, Huguenin & Cp., blaue Farbstoffe 159.
— grünblaue Farbstoffe 205.
— Gallocyanine 206.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Formaldehydsulfoxylate 11.
— Formaldehyd 47.
— Tetraalkyldiaminodibenzyltetraoxyanthrachinonen 47.
— Anthrachinonreihe 48. 52.
— Mercaptanderivate 49.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Nitroaminophenolsulfosäure 53.
— Chinolinderivate 53.
— Phenyldimethyldimethylaminopyrazolon 54.
— Nitrochrysazindimethyläther 55.
— Aminobenzoesäure 87. 88.
— Benzoesäurealkaminester 89.
— Benzoylalkylaminoalkohole 89.
— Salicylsäure 90.
— Aminozimtsäurealkaminester 91.
— Antipyrildimethylamin 93.
— Äthanolamine 94.
— rote Schwefelfarbstoffe 140.
— violette Schwefelfarbstoffe 140.
— blaue Farbstoffe 153.
— Safraninonen 154.
— Leukooxyanthrachinone 173.
— Diaminoanthrarufine 173.
— Anthracenreihe 173. 175. 176.
— Oxymonoazofarbstoffe 193.
— Oxyazofarbstoffe 194.
— Farbbasensalze 203.
— Farblackdarstellung 208.
— Fäden 391.
— Druckmaschinen *425.
— Küpenfarbstoffe 435.
— Indigweißpräparate 437.
— Schwefelfarbstoffe 441.
— Hydrosulfite 456.
— Indanthrendruck 457.
— Buntätzen 458.
— Schwefelfarbstoffe für Druckzwecke 476 bis 479.
— Papiermassefärben 502.
— Dreifarbenphotographie 510.
Fecht, H., Chinonbildung 160.
Feldheim, A., Fischfutter 297.
Feldhoff, A., Permutite 288.
Felix, S., Milchpräparat 282.
Felli, E., Ätzen 495.
Fels, J., Leim 577.
Fendler, G., Cocosfett 527.
Fernbach, A., Stärkeverzuckerung 334.
Feurstein, C., Schwarzfärben 445.
Fichter, F., Toluolsulfochlorid 68.
— Sulfinazofarbstoffe 143.
Fink, W., Gewebetränken 416.
Fischer, E., Wein 315.
— Harzseife 539.
— Seifenbildung 540.
Fischer, Emil, Seide 387.
— Spinnenseide 387.
— Purin 580.
Fischer, Ferd., Industrie 407. 580.
Fischer, H., Gerste 317.

Fischer, H., Seidenglanz 411.
Fitzgerald, J. P., Maischverfahren *339.
Fleischer, J., Alkohol 378.
Fleischmann, W., Kuhmilch 277.
Fleury, A., Massen 563.
Foth, G., Stärke 217.
Frabot, C., Gerbstoffe 567.
Fränkel, S., Biochemie 580.
Franck, C., Bambus 499.
Francke, O., Bier 350.
Frank, A., Brennerei 378.
Frank, F., Rohkautschuk 559.
Franke, F., Linoleum 468.
Fresenius, F., Teigwaren 273.
Freudenreich, E. v., Käse 278.
Freund, M., Thebainderivate 107.
Freundlich, H., Färbetheorie 483.
Freundlich, J., Rohprotein 283.
— Cocosöle 518.
Friedländer, A., Phenol 68.
Friedländer, R., Amide 298.
Friedmann, F., Serum 119.
Friedrich, E. W., Kunstfäden 400.
Frings, H. jun., Essigbildner 11.
Frings, H., Gärungsessig 311.
Fritsch, Th., Papier 503.
Fritsche, G., Kunsthefe 300.
Fritzsche & Cp., Oxychinolin 97.
— Oxychinolinsulfosäure 98.
— Isoeugenol 126.
— Photographie 507.
Frouard, E., Stärke 216.
Fuchs, F., spinnbare Fasern 408.
Fürnrohr, O., Transportfässer 353.
Funke & Cp., Milchfett 276.
— Rahmuntersuchung 276.
Furowicz, A., Rührvorrichtung 247.

Gabel, W., Scheideschlamm 232.
Gabriel, Methylimidazol 106.
Galland, L., Kartoffeln 212.
Gans, R., Zuckersäfte 233.
Garantolgesellschaft, Eierkonservieren 282.
Gavin, L., Backofen 272.
Gaydet et Fils, Bottich 424.
Gayner, T. H. B., Luftschläuche 557.
Gebauer, F., Vulkanisierkessel 555.
Geisenberger, E., Ballonhüllen 465.
Georgievics, G. v., Farben 580.
Gérard, G., Celluloid 561.
Gerber, E., Kakaofett 286.
Gerlach, Trockenschnitzel 231.
Ges. für chemische Industrie, Sulfinfarbstoffe 142.
— Küpenfarbstoffe 156. 158.
— Oxymonoazofarbstoffe 202.
Ges. für chemische Industrie, Monoazofarbstoffe 203.
— Hydrosulfitpräparat 452.
Gianoli, Seidenanalyse 389.
Giehler, J., Stoffmusterungen 464.
Giesler, H., Wollgarne 422.
— Textilgutbehandeln *422.
Girke, A., Zuckerfabriken 251.
Glasel, C. J., Gerberei 571.
Glassner, F., Kohlewirkung 211.
Gnehm, R., Thiazine 143.
Godfrey, A., Linoleum 468.
Göhring & Hebenstreit, Dextrin 216.
Goldberg, J., Nitrodiphenylamin 66.
— Diphenylamin 67.
Goldschmidt, M., Formaldehyd 8.
Goldschmidt, R., Gespinste 431.
Goldsobel, A. G., Diketostearinsäure 17.
Gonnermann, M., Rübensäfte 229.
— Raffinose 230.
Goske, A., Seife 544.
Goslich, W., Kartoffeltrockenanstalt 297.
Gottlob, O., Kautschuk 558.
Graefe, E., Teeröle 527.
Graeger, F. W., Clergetformel 259.
Gräntzdörffer, A., Melasse *250.
Grätz, B., Mehl 270.
— Rohkautschuk 555.
Grand, L., Färbetheorie 484.
Grandmougin, E., Lignocellulosen 506.
Granjon, J. B., 572.
Green, A. G., Schwefelfarben 498.
Greiner, W., Rübenschnitzel 230.
— Verdampfung 243.
Grimaldi, C., Harzessenz 131.
Gröbe, Reinheitbestimmung 258.
Gröger, A., Zentrifugenaffination 248.
Gronwald, H., Pasteurisieren 351.
Gropp, Verdampfapparat 244.
Grotewold, C., Zucker 580.
Gruber, M., Konservierungsmittel 289.
Gruber, Th., Käse 279.
Gutmann, A., Nahrungsmittel 282.
Guttmann, O., Kollodionwolle 406.

Haack, Sudhaus 343.
Haack, E., Destillierapparat 368.
— Rektifizierapparat *368.
Haarmann & Reimer, Pseudojonon 128.
— Cumarincarbonsäure 129.
Haas, F., Gewebetrockenmaschine 427.
Haase, M., Bleicherei 429.
Haase, R., Maischbottich *341.
Haase, W., Schleudern 247.
Haën, E. de, Ätherexplosionen 7.
— Acetateherstellung 209.

Hailer, Kognakfabrikation 373.
Halbaus, T., Verdampfapparat *240.
Halla, E., Leim 577.
Haller, A., Verseifen 544.
Haller, R., Metallcyanide 493.
Halpern, K., Fette 525.
Hals, S., Milch 276.
Hampl, F., Schleudertrommel 249.
Hanauer Kunstseidefabrik, Celluloseprodukteherstellung 392.
Hanow, H., Schlempen 372.
Hansen, E. Ch., Hefe 303.
Hanus, J., Cocosfett 278.
Harre, A., Würfelzucker 247.
Harries, C., Kautschuk 558.
Harris, J., Ramie 407.
Haubold, C. G. jr., Breitbleichen 418.
— Gewebeappretur 427.
Haupt, H., Fettsäuren 278.
Hayduck, F., Hefe 301. 304.
Hazewinkel, J., Rohrzucker 268.
Heermann, P., Seidebeschweren 388.
— Färbereiprozeß 485.
— Chlorzinn 488.
— Färberei 580.
Heil, A., Gummi 580.
Heine, C., Baumwolle 580.
Heine, Gebr., Schleuder *420.
Heinzelmann, G., Spiritus 581.
Heise, O., Holz 578.
Heitsch, Trockenscheidung 231.
Heller, L., Seide 389.
Hemmer, L. Ph., Walzenwalke 412.
Hempel, W., Milch 275.
Henckell von Donnersmarck, künstl. Roßhaar 398.
— Cellulosefäden 400.
Hendrikszoon, W. J., Bluteiweiß 279.
Henneberg, W., Kulturheferassen 303.
— Weinessiggärung 312.
— Brennereien 373.
Henninger, R., Zuckerfabriken 243.
Henseval, Fischlebertrane 527.
Herisson, M., Ölfarbe 545.
Hermann, G. F., Malzdarre 322.
Herrenschmidt, G., Gerbmittel 567.
Herrmann, J., Putzmaschine 322.
Herrmann, P., Rübenzucker 257.
Herzberg, G., Silberbilder 509.
Herzberg, W., Zeichenpapier 505.
— Falzwiderstand 506.
— Druckwerke 506.
— Schreibmaschinenpapier 506.
— Rohpappen 554.
Herzfeld, A., Rüben 219.
— Brühverfahren 223.
— Zucker 229.
Herzfeld, A., Hydrosulfit 238.
— Rübenuntersuchung 256.
— Capillärsirup 288.
Herzfeld Söhne, Stoffebleichen *413.
Herzog, A., Faseruntersuchung 411.
Hesse, A., Kienöle 120.
— Pinenchlorhydrat 120.
— Borneol 121.
Hest, J. van, Pseudovakuolen 303.
Hezler, G., Spundverschlüsse 351.
Hildebrandt, H., Formaldehyd 117.
— Arznei 581.
Hinrichsen, F. W., Eisengallustinten 506.
Hölken, M., Trockenvorrichtung *429.
Hönig, M., Gärbottiche 301.
Hoennicke, E., Schilddrüsen 119.
Hoering, P., Dialkylbromacetamide 12.
— Dimethylaminodioxypyrimidin 108.
Hoffmann, Nährstoffverbrauch 218.
Hoffmann, J. F., Keimfähigkeit 317.
— Gerstentrocknung 323.
Hoffmann, M. K., Quecksilber 112.
— Quecksilberoxydul 115.
Hoffmann, Schwarz & Cp., Pasteurisieren 352.
Hoffmann, W., Essigbakterien 312.
Hofmann, A., Cedernholzöl 131.
Hofmeier, J., Massen 563.
Holde, D., Schmieröle 522.
— Mineralöle 525.
— Verseifungszahl 525.
Holle & Cp., Färbevorrichtung 421.
— Trockenvorrichtung *428.
Hollrung, M., Rübenkrankheit 219.
Holst & Fleischer, Darrtrommel 321.
Holtkott, R., Linkrusta 468.
Holzwarenfabrik Rexroth-Lynen, Holz 578.
Homeyer, A., Imprägniermittel 466.
Honcamp, F., Futtermittel 231.
— Ölrückstände 298.
Hoppe, H., Zuckerrüben 219.
Horn, P., Anstrichmasse 545.
Horn, W., wasserdichter Stoff 503.
Hornof, J., Darrtrommel 321.
— Malzdarren 323.
Hoyer, D. P., Malz 323.
Hubbard, A. R., Backofen 272.
Hubert, Gerste 317.
Hülsberg & Cp., Holz 579.
Hug, A., Ätzen 495.
Huggenberg, C., Seife 544.
Huismann, J., Sesamöl 525.
Hunter, J. R., Massen 563.
Huwart, J., Fischlebertrane 527.
Hyross, J. v., Saftgewinnung 223.

Imbert, G., Acetylentriphenyltriamin 63.
Internationaler Verband der Seidenfärberei, Seidenbeschwerung 389.
Internationales Elektro-Lack-Werk, Lacke 546.

Jean, F., Gerbstoffe 567.
Jelinek, J., Malachitgrün 160.
Jensen, O., Käse 278.
Jentsch, E., Faserschwächung 486.
Jetter, W., Diastase 366.
Jochen Silk Weighting Comp., Seide 388.
John, O., Torffasern 409.
Jung, C., Milch 274.
Junginger, E., Baumwolleölen 464.
Juon, E., Holzdestillation 5.
Justin-Mueller, E., Wollproduktion 385.

Kaas, Kienölreinigung 115.
Kainscop, D., Würzekochkessel 342.
Kalle & Cp., A.-G., Thioglykolsäure 13.
— Diazooxynaphthalinsulfosäure 55. 56.
— Phenylthioglykolcarbonsäure 56.
— Diazonaphtholdisulfosäuren 57.
— Thionaphthenderivate 57.
— Isatindarstellung 59.
— Oxythionaphthen 60.
— Anthroxansäure 60.
— Oxythionaphthencarbonsäure 61.
— Metalloxyde 113.
— Eisenpräparat 114.
— Schwefelfarbstoffe 142. 442.
— roter Farbstoff 177. 178.
— Monoazofarbstoffe 196.
— Oxymonoazofarbstoffe 197.
— Diazofarbstoffe 198.
— rote Färbungen 462.
— Hydrosulfit-Färbeküpe 480.
— Vitriol-Färbeküpe 481.
Kampmann, C., Waschmaschine 412.
Kapf, S., Wollschmelzöle 387.
— Gewebedurchfäden 446.
— Schwarzfärben 486.
Karmin, V., Schleuder 248.
Katayama, T., Ölrückstände 298.
Kattein, R., Teigbereitung 271.
Kaufmann, J., Imprägniermasse 467.
Kauschke, Leder 571.
Kayser, E., Gärung 306.
— Mangansalze 309.
— Kognak 377.
Kehrhahn, A. R., Gerberei 571.
Kehrmann, F., Safraninreihe 155.
Keil, H., Bieruntersuchung 354.
Keller, F., Eigelbkonservieren 282.
Kellner, C., Faserbändchen 410.
Kellner, O., Milch 275.
— Maizenafutter 298.
Kelly, W., Photographie 507.
Kempter, F., Backofen 272.
Kerp, W., Schwefligsäure 288.
Kessler & Cp., Teerseife 540.
Kettler, E., Verdampfapparate 245.
Kickton, A., Pferdefleisch 281.
Kienzle, A. E., Backofen *272.
Kirchner, Papierstoffgarn 410.
— Holzschliff 499.
Kirchner, H., Fettextraktion 514.
Kitsée, J., Zellstoff *498.
Kjeldsen, Handschuh 574.
Klaudy, F. v., Diffuseur *220.
Klein, A., Cantharidinsäurederivat 113.
— Papierfärben 503.
Kleinwerfers Söhne, Mercerisierung 410.
Klie, E., Harze 551.
Klöcker, A., Gärung 581.
Klopfer, F. A. V., Stärke 212.
Klusch, E., Steindruckfarbe 546.
Klykken, O., Milch 276.
Knieriem, W. v., Milch 274.
Knipping, F., Pasteurisieren 352.
Knobles, W., Walzendruckmaschine 486.
Knoll & Cp., Steinkohlenteerdestillate 21.
— Kotarninphthalat 108.
— Morphine 108.
— Narkotinsulfosäure 108.
— Acetyl-Narkotin 109.
— Narceinderivate 109.
— Ayonarcein 110.
— Bromisovalerianylharnstoff 110.
— Casein 111.
— Santelöl 125.
— Cellulose 404.
Knopp, F., Methylimidazol 106.
Knowles, W. H., Schmiermittel 524.
Kobus, J. D., Zuckerrohr 268.
Köhler, Schnelldiffusion 223.
Köhler, P., Backofen 272.
Koepff, O., Gelatine 577.
Koeppel, K. v., Schmiermittel 523.
Köster, R., Gummiersatz 560.
Koettnitz, C., Mineralöle 521.
Kolb, E., Druckpapiere 500.
Kolkwitz, Wasser 252.
Kollmann, L., Mineralsäure 505.
Kopecky, Chrombrühen 567.
— Gerben 567.

Koperski, E., Rübenzucker 239.
Koran, H., Saturation 232.
Koritschoner, F., Abietinsäure 553.
Korn, A., Fernphotographie 512.
Koydl, Th., Rohzucker 248.
— Rohzuckerstudien 249.
— Clergetmethode 258.
Krapf, R., Gerste 320.
Krause, A., Getränke 289.
Krebitz, P., Kaliseife 539.
Kreis, H., Trinkbranntwein 378.
Kressel, E. C. L., Kalkfarben 545.
Kronstein, A., Linoleum 467.
Krüger, Düngung 219.
Krüger, W., Zuckerrohrbau 268.
Krug, A., Traubenwein 313.
Kruis, K., Preßhefe 301.
Krzizan, R., Himbeersäfte 289.
— Himbeerkernöl 518.
Kübler, C., Färberei *424.
Küttner, S., Leim 577.
Kumpfmiller, A., Sulfitablauge 503.
Kuntze, L., Obstwein 315.
Kunz, R., Bernsteinsäure 306.
Kunze, G., Spinnfaser 497.
Kuratorium der Speyerschen Studienstiftung, Aminophenylarsinsäure 112.
Kuoz, L., Fleisch 279.
Kuzel, H., Chrom 116.

Lach, B., Glycerin 581.
Laer, H. van, Diastase 334.
Lafar, F., Mykologie 581.
Lang, W., Chinon 62.
Lange, H., Hefe 303.
— Chromoxyd 432.
Lanza, F., Fettsäuren 534.
Lapp, V., Getreidemälzen 322.
Laski, A. de, Gewebeherstellung 466.
Lauch, R., Formaldehyd 116.
Lauffs, A., Sesamöl 525.
Laurent, E., Leder 572.
Lebedeff, S., Preßhefe 307.
Leberle, Gerste 320.
Lecoer, A., Kupferoxydammoniak 393.
Lederer, L., Acetylcellulose 403.
— Celluloseverbindungen 404.
— Photographie 507.
— Celluloid 562.
Lehmann, K. B., Fleisch 281.
— Konservenbüchsen 287.
— Konservierungsmittel 289.
Lehmann, L., Färberei 492.
Lehmann, P., Honig 288.
Lengfeld, K., Schwarzfärbeverfahren 486.
Leppert, W., Ölkochen 544.
Leth, R., Photographie 512.
Lewkowitsch, J., Seife 540.
L'Huillier, H., Spulenhalter 421.
— Spulenfärben 422.
Lifschütz, J., Fettmischungen 519.
Lilienfeld, L., Indoxyl 131.
— Pigmentdrucke 463.
Limmer, F., Linoleum 497.
Lindenbaum, E., Oxalsäure 14.
Lindner, P., Brot 273.
— Kugelhefe 303.
— Hefezellen 303.
Lingner, K. A., Dimenthyldimethylenäther 105.
— Copaiva-Balsam 117.
Lintner, C. J., Gerste 319.
— Eiweißgehalt 320.
— Malz 325.
— Hopfen 335.
Linzel, H., Getränke 289.
Lippmann, E. O. v., Brühverfahren 229.
— Wassergehalt 258.
— Produktionsverhältnisse 268.
Ljubimoff, P., Denaturierungsmittel 379.
Lobeck, O., Marmeladen 289.
Löb, W., Gärung 305.
Lopriore, G., Mostfiltration 313.
Lorenz, M., Brot 271.
— Zymasewürze 310.
Losev, G., Färbetheorie 483.
Luck, K., Ätzverfahren 495.
Ludwig, W., Fettsäuren 278.
— Marmeladen 288.
Lührig, H., Cocosfett 278.
Lumet, Spiritus 379.
Lumière et ses Fils, Photographie 507.
Lummerzheim, M., Paraminbraun 448.
Lunge, G., Kollodionwolle 406.
Lupus, K., Malmittel 546.
Lysakowski, St., Gärbottich 301.

Macherski, T., Rübenzucker 239.
Magnin, F., Erdölseife 544.
Maguire, P., Indigofärberei 493.
Main, H., Sirup 257.
Majima, R., Lack 551.
Makeef, P., Photographie 510.
Mallabar, H. J., Entwicklerflüssigkeit 508.
Mann, E. A., Trinkbranntwein 378.
Mann, K., Butterersatz 276.
Marchand, H., Mangansalze 309.
Marcusson, J., Flammpunkt 527.
— Erdöl-Aktivität 528.

Marcusson, J., Verseifung 544.
Mares, F., Phoma betae 219.
Marsmann, G. E., Milcheiweiß 273.
Martens, J., Stärke 212.
Marti, J., Transmissionsriemen 466.
Martinand, Wein 313.
Martinsen, Th., Pasteurisierapparat 351.
Marx, F., Raffinose 259.
Maschinenbau - Anstalt Köllmann, Zuckersaftanwärmer 243.
Maschinenfabrik Grevenbroich, Schnitzelpresse 230.
— Zuckerplatten 249.
Massot, W., Kunstseide 405.
— Schlichtemittel 497.
Mastbaum, H., Kolanuß 583.
Mathis, H., Zuckersäfte *246.
Matthes, H., Kakaorohfaser 286.
May, L. v., Zuckerplatten 249.
Mayer, J., Wein 314.
Mayer, P., Methylglyoxal 305.
Mebus, A., Färberei 487.
— Oxydieren 489.
— Paranitranilin 490.
Mehrtens, G., Fleisch 282.
Meier-Zimmerli, Masse 564.
Melcher, M., Kandiszucker 249.
Merck, E., Aminobenzoesäurealkaminester 26.
— Aminoäther 98.
— Pyrimidinderivate 99. 100.
— Dialkylthiodioxypyrimidine 100.
— Alkyliminopyrimidine 101.
— Dialkylbarbitursäuren 102.
— Carbonsäurehalogenalkylester 102.
Merklen, F., Seifen 581.
Mertens, E., Photographie 507.
— Aufnahmeverfahren 508.
Meyer, F. H., Teerdämpfe *6.
Meyer, G., Fette 526.
Meyer, J., Destillierapparat 367.
Meyer, V. J., Baumwollsamenöl 518.
Michel, F., Alkalichlorid 509.
Miehe, H., Bakterien 581.
Milbauer, J., Zucker 259.
Miller, O., Cellulose 506.
Milrath, H., Rüböl 527.
Milwaukee Evaporator Comp., Verdampfer 243. *537.
Minajeff, M., Baumwollefärben 484.
Minuth, N., Abläutern 346.
Miskovsley, O., Sarcinen 353.
Möhlau, R., Schwefelfarbstoffe 143.
— Kammgarne 497.
Moeser, L., Oxalsäure 14.
Mohr, O., Malz 326.
Mohr, O., Hefe 309.
— Spirituslampen 379.
Molinari, E., aromat. Verbindungen 68.
Mollard, J., Wolle 386.
Monin, A., Papierbreifüllmasse 499.
Moore, C. W., Anilinschwarz 160.
Morgenstern, F. v., Cocosfett 278.
Morisse, L., Guttapercha 556.
Morterud, E., Sulfitcellulose 498.
— Zellstoffkocher 498.
Mraz, F., Konservierungsmasse 283.
Müller, A., Zuckerrübe 219.
— Kochapparat *240.
Müller, F., Kakao 286.
Müller, H., Abbacken 271.
Müller, H. R., Wirkwareveredeln 411.
— Guttapercha 560.
Müller, M., Amide 297.
— glänzende Fäden 397.
Müller, Ph., Dauernahrung 282.
Müller, Breitstreckorgane 427.
Müntzing, A., Zellstoff 499.
Murdfield, R., Pferdefleisch 281.
Muttermilch, W., Graubrot 273.

Naegeli, R., Papierstoffholländer 499.
Nagy, D., Buchenholzaufschließen 498.
Nardelli, G., Jodpräparat 104.
Naschhold, W., Pinenhydrochlorid 122.
Nathan, L., Braupfannen 342.
— Bier 351.
Naumann, A., Oxalsäure 14.
Nebeling & Cp., Dachpappe 553.
Neel, W. D., Milch 274.
Neilson, J., Gummiabfälle 556.
Neuberg, C., Raffinose 259.
Neubert, F., Holzstoff 499.
Neue Photographische Gesellschaft, Pigmentpapier 508.
— Bilderüberführung 508.
— Bilderherstellung 508.
— Platinbilder 509.
Neumann, F., Stärkeausbeute 214.
— Handelsstärke 217.
— Zucker 581.
Neumann, H., Leder 572.
Neumann, K. C., Saftreinigung 236.
Neumann, O., Gerste 317.
— Gersteuntersuchung 324.
— Malzausbeuten 333.
Neustätter, J., Futtermittel 297.
Nicloux, M., Ricinussamen 532.
— Fetteverseifung 532.
Nierenstein, M., Tannin 566.
— Leder 568.

Nietzki, R., Oxazinstoffe 179.
Nitritfabrik-Aktien-Ges., Ameisensäure 11.
Nördlinger, H., Pech 22.
Norddeutsche Wollkämmerei & Kammgarnspinnerei, Fettmischungen 520.
Normann, W., Fette 526.
Nowakowski, Saftreinigung 239.
Nowakowski, O., Fleischwaren 279.
Nussbaum, E., Zuckermelasse 250.
Nußbaum, J., Chlorbleiche 500.

Oakes, F. J., Häute 568.
Österreichischer Verein für Cellulosefabrikation, Industriewasser 504.
Ofner, R., Raffinose 259.
Orchardson, Indigo 132.
Orljavacer chemische Fabrik, Alkoholpräparate 5.
Orloff, G., Harz 552.
Ott de Vries, Käsefehler 278.
Otte, F., Fettabscheider *517.

Paal, C., Fleisch 282.
Paessler, J., Gerbmittel 564.
— Gerbmittelanalyse 567.
— Chromleder 571.
Pagniez, A., Saturation 231.
Pallas, Malzwaschen 366.
Pankrath, Dampfkochung 344.
Paolini, V., Jodpräparat 104.
Parker, J. G., Gerbmittel 567.
Parow, E., Stärkeausbeute 214.
— Handelsstärke 217.
— Stärkegewicht 217.
— Stärkesirup 217.
— Marmeladen 288.
— Trockenkartoffel 297.
Parsons, C. L., Ölebleichen 518.
Pastrovich, P., Canariumfett 518.
Paul, R., Backpulver 270.
Paulmyer, L., Cocosfettsäuren 527.
Pauly, Melassefutter 251.
Pauly, H., Protocatechualdehyd 127.
Pelet, Färbetheorie 484.
Pellet, L., Brühverfahren 229.
— Melassenbildung 250.
— Digestion 256.
— Reinheitbestimmung 258.
Peltzer, A., Farbstoffe 498.
Pemberg, P. P., Vigoureuxeffekte 447.
Peters, J., Dauernahrung 282.
Peters, W., Breitfärbemaschine 418.
Petersen, L. T., Kautschukabfälle 556.
Petkow, N., Cottonöl 284.
Petri, C., Ferrocyanverbindungen 18.
Petzold, G., Oxydationsschwarz 490.

Pfaudler Co., Bier 350.
Pfeiffer, C., Diffusionsabwasser *220.
Pfeiffer, F., Brühverfahren 229.
Pflüger, H., Massen 564.
Pickel, C., Kaffee 285.
Pickup, W., Walzendruckmaschine 426.
Picquet, O., Fädenherstellung 493.
Pietzner, C., Negative 509.
Pinagel, A., Garne 411.
Pincussohn, L., Kakaofrage 286.
Pindstofte, A., Pasteurisierapparat 351.
Pinkus, Methylimidazol 106.
Pique, Torfspiritus 378.
Ploeg, J. P., van der, Kohlenwasserstoffe 521.
Plönnis, R., Anstrichfarben 546.
Podreschetnikoff, E., Bleichromatgelb 496.
Poetko, E., Pasteurisiervorrichtung 351.
Pogge, W., Eierkonservieren 282.
Polenske, E., Fettuntersuchung 284.
— Schweineschmalz 284.
Porten, E., Linoleum 468.
Porter, Büchsenfleisch 279.
Poths, J., Eierkonservieren 282.
Poulsen, A., Holz 579.
Poulsen, C. S., Auskopierpapier 510.
Prasse, O. C., Waschmaschine 412.
Preissler, Melassefutter 251.
Preti, L., Milch 275.
Pringsheim, H., Hefe 303. 304.
Prior, Gerste 316.
— Malz 324.
Procter, H. R., Gerbmittelanalyse 566.
Proskowetz, E. v., Gerste 316.

Quarez, R., Saturation 232.

Radclyffe, D. E., Ramie 408.
Ranniger, F., Kautschuk 554.
Rasch, C., Maischverfahren 341.
Rassmus, P., Rübenschnitzel 230.
— Schnitzeltrockenvorrichtung 230.
Recht, J., Zentrifugenarbeit 248.
Reddaway, F., Quetschwalze 427.
Reed, N. C., Gerbmittel 567.
Rehfeld, Kartoffeltrocknerei 297.
Reichard, A., Malzgerbstoff 324.
Reif, M., Gerstenhandel 318.
Reimer, L. C., Dierucin 518.
Reinhold, Ch., Leder 578.
Reisch, R., Glycerin 304.
Reissert, A., Nitrobenzaldehyd 22.
— Nitrotoluol 114.

Reitzenstein, F., Triphenylmethanfarbstoffe 160.
Renner, R., Handelsfuttermittel 298.
Rhadonitwerke, Massen 564.
Rheinische Gummi-u. Celluloid-Fabrik, Celluloid 562.
Rheinische Linoleumwerke Bedburg, Linoleum 467.
Rheinländer, J. C., Waschmaschine 412.
Ribbert, P., Ätzreserven 453.
Richard, Chromoxyd 488.
Richardson, F. W., Milch 276.
Richmond, H. D., Milch 275.
Richter, E., Öle 526.
Riebe, A., Halbwolldruck 496.
Riedel, J. D., Akt.-Ges., Aminoalkylester 95.
— Aminoalkohole 96.
— Camphersäurealkylester 121.
— Santelöl 126.
— Eugenolester 126.
— Chlorhydrine 209.
Rieder, R., Leder 572.
Rigaud Frères & Cp., Leder 572.
Rijn, L. A. van, Vergären 301. 350.
Ringhoffer, F., Preßhefe 301.
Riquet & Cp., Schokolade 284.
Ristenpart, E., Seidenerschwerung 389.
— Färberei 486.
Ritter, G., Kugelhefe 303.
Rittermann, Ätzen 495.
Rodella, A., Caseingärungen 278.
Rodié, J., Wachholderöl 131.
Roemer, H., Zuckerrüben 219.
Roesler, A., Vanillin 129.
Rohland, Seifenbildung 540.
Rohn, Papierstoffgarn 410.
Rohner, J., Monoazofarbstoffe 203.
Rommel, W., Brauerei 581.
Rosenberg, P., Formaldehyd 117.
Rosenthaler, L., Kohlewirkung 211.
Rothe, J., Eisengallustinten 506.
Rothemann, O., Kreuzspulenfärben *422.
Rothenbach, F., Essigbakterien 312.
— Gärung 581.
Rothenbücher, B., Bierwürze 339.
Rothgiesser, G., Photographie 511.
Rotzinger, E., Mehrfarbendruckmaschine 426.
Roux, B., Kautschuk 556.
Rovira, M., Breitbleichen 418.
Royer, L., Essigbildung 312.
Roszenyi, J., Brot 273.
Rudeloff, M., Linoleum 497.
Rudolph, C., Salicylsäure 68.
Rudolph, G., Färberei 489.
Rudolph & Kühne, Garntrocknen 427.
Rümpler, A., Permutite 234.
Rütgers, G., Holz 578.
Ruhnke, Schnelldiffusion 223.
Rutschmann, Maischeabkühlen 339.
Rutten, L., Dauerbrot 272.
Rytel, C., Hydrosulfite 236.

Sachs, F., Aminonaphthole 65.
— Zuckerbestimmung 256.
Sachs, O., Cocosfette 283.
— Kakaobutter 285.
— Tengkawangfett 519.
— Cocosfett 527.
Sachsenröder, G., Papier 503.
Saito, K., Soja 356.
— Branntwein 378.
Salzbergwerk Neu-Staßfurt, Acetylentetrachlorid 209.
Salzerberger, N., Azofarbstoffe 198.
Sander, R., Seidenerschwerung 389.
Sandmann, D., Kautschuk 555.
Santorini, Chromoxyd 488.
Sarason, L., Traubenmoste 312.
— Massen 563.
Satava, J., Malzanalyse 329.
Sauer, F. G., Lecithin 119.
Sautner, J., Malzhandel 326.
Sauton, Käse 278.
Schaefer, A., Waschmaschine 412.
Schaefer, F., Fleisch 279.
Scharmann, F., Färbvorrichtung 424.
Scheibler, F., Zuckerwürfel 249.
Scheidt, C. v., Brühverfahren 229.
Scheitlin, E., Phenyldimethylsulfaminopyrazolon 104.
Scherning, H., Bier 338.
Schewczik, M., Gewebetrocknen 427.
Schicht, H., Fette 525.
Schiefner, Th. E., Jutefaser 407.
Schimmel & Cp., Wohlgerüchedarstellung 128.
— Waschmaschinen 412.
Schlamp vom Hofe, Flaschenfüllvorrichtung 312.
Schlüter, Th., Reismehl 270.
— Brot 271.
Schmalfeldt, M., Gerberei 570.
Schmid, Gebr., Seideentbasten 388.
— Rohseideentbasten 388.
Schmidt, F., Pasteurisieren 352.
Schmidt, J., Chemie 581.
Schmidt, O., Alkalicyanide 17.
— Harzleim 577.
Schmiedel, R., Buntpapiere 502.
Schmincke & Cp., Wasserfarben 546.

Schnegg, H., Grünmalz 323.
Schneider, J., Spinnfaser 497.
Schneider, O., Leim 576.
Schneider, Ph., Gewebebehandeln 418.
Schneidewind, Zuckerrüben 218.
— Futtermittel 297.
Schnell, F., Massen 564.
Schnell, J., Brühverfahren 229.
Schöne, A., Rübenzucker 257.
Schönfeld, F., Präzisions-Saccharometer 357.
Scholl, R., Dianthrachinonyl 178.
Schramm & Cp., Phosphoreisenpräparat 116.
Schreiber, H., Torfspiritus 378.
Schribeaux, E., Rübensamen 218.
Schröder, Berberich & Cp., Kunstbutter 277.
Schubart, P., Rübenzüchtung 218.
Schubert, R., Holz 579.
Schulz, M., Milch 273.
Schulze, E., Rübensaft 230.
Schulze, H., Industrie 582.
Schwalbe, C., Schwefelfarbstoffe 143.
— Kunstseidearten 406.
— Zellstoffbleiche 500.
— Papierfärben 501. 502.
— Färberei 582.
Schwarz, K., Seidenerschwerung 388.
Schwarz, Y., Photographie 507.
— Silberphosphatemulsion 507.
Schwerdt, W., Triphenylmethanfarbstoffe 160.
Sciple, H. M., Formmasse 564.
Scott, D. G., Hefegifte 309.
Seeser, L. W., Linoleum 468.
Seligmann, E., Ameisensäure 289.
Semmler, F. W., Terpene 131.
— Myrtenöl 131.
— Cedernholzöl 131.
Seyda, A., Benzin 497.
Seyferth, C., Schwarzfärbeverfahren 486.
Seyffert, H., Brauwasser 335.
Sichler, A., Milch 275. 276.
— Eiweißtrennung 276.
— Rahm 276.
Siegert, H., Brot 271.
Siegfeld, M., Butter 276.
— Cocosfett 526.
Siegfried, M., Peptone 118.
— Leim 576.
Siemsen, K., Fettstoffe 520.
Siepermann, W., Alkalien 19.
Silbermann, Th., Destillation 21.
Silferling, A., Milch 273.
Singer, L., Mineralöle 528.
Slator, A., Gärung 305.
Slobinski, J. G., Schnitzel 259.
Smith, J. H., Dreifarbenphotographie 511.
Smith, W. R., Gerbtrommel 571.
Società anonyma cooperativa a Capitale illimitato per la Stagionature e l'Assaggio delle Sete ed Affini, Seide 388.
Societa per L'utilizzazione del Ricuperator d'Olio Camiz - Gobba, Schmieröl 524.
Société Anonyme des Plaques et Papiers Photographiques A. Lumière et ses Fils, Cellulosefäden 395.
Société française la Norgine, Tangsäure 577.
Société française de la Viscose, Viscoselösungen 398.
— Massen 563.
Société générale de la soie artificielle Linkmeyer, Cellulose 394.
— Kupferoxydcellulose 394.
— Kupferoxydwiedergewinnung 395.
— künstliche, glänzende Fäden 395.
Sörensen, T. C., Waschmaschine 412.
Soest & Cp., Biertreber 342.
Sommelet, M., Alkoxyglykole 15.
Sommer, R., Glycerin 118.
Somlo, C. J., Malzbereitung 320.
Sorger, C., Salicylsäureglycerinester 106.
— Salicylsäure 107.
Spalteholz, W., Steinkohlenteeröl 68.
Spence, D., Latex 555.
— Kautschuk 560.
Spennrath, J., Textil 582.
Spurge, E. Ch., Aldehyde 127.
Stahl, C., Schnitzel 230.
Standfuss, K., Celluloid 561.
Stanek, V., Rübensamen 218.
— Nährstoffverbrauch 218.
— Diffusion 223.
Steffen, C., Rübenrohsäfte 222.
Stein, G., Buntätzen 495.
— Hydrosulfitätzen 495.
Steiner, G. F., Farbverteiler 502.
Steingraber, Hardanger Öl 356.
Stern, L., Fischbein 561.
Stiasny, E., Gerberei 567.
Stiegeler, Maismalz 366.
Stiepel, C., Chemie 582.
Stift, A., Zuckerrübenstudien 218.
— Gürtelschorf 219.
— Saftgewinnung 223.
— Trockenschnitzel 231.
Stigell, R., Rübensamen 218.

Stillich, O., Sulfoessigsäure 12.
Stockhausen, F., Reinzucht 303.
— Ökologie 582.
Stockmeier, Braugerste 316.
Stoklasa, J., Gärung 305.
Stoll, W., Waschmaschine 412.
Stolze, F., Dreifarbenphotographie 510.
Stolzenburg, K., Schmieröle 527.
Stone, F. J., Arbeitsgutbehälter 424.
Strakosch, G., Zuckerrüben 218.
Streitberger, Kakaorohfaser 286.
Strohmer, F., Rübensamen 218.
— Zuckerrübenstudien 218.
— Saftgewinnung 222.
— Saftreinigung 236.
— Digestion 259.
— Produktionsverhältnisse 268.
Struve, E., Alkohol 582.
Strzyzowski, C., Yoghourt 275.
Stutzer, A., Futtermittel 297.
Stutzer, R., Zuckerrohsaft 231.
Sünder, C., Weiß- und Buntätzeffekte 460.
Süvern, K., Seide 582.
Suida, W., Kohlewirkung 211.
— Färbung 481.
— Farbstofflösungen 484.
Svoboda, H., Cocosfett 278.
Szekely, S., Milch 274.
Szilard, B., Photographie 507.

Tcherniac, J., Cyanalkalien 19.
Teeple, J. E., Terpentinöl 131.
Teichert, K., Mehlteiggärung 272.
Tempany, H. A., Muscovadenzucker 270.
Thatcher, R. W., Mehl 273.
The Arabol Manufacturing Cp., Stärke 213.
The Clayton Aniline Co., Aminooxynaphthacenchinon 67.
The Ozonised Oxygen Co., Mehl 270.
Thesmar G., Changeanterzeugung 493.
— Ätzen 495.
Thiele, L., Leim 582.
Thiele, O., Rohöl 131.
Timpe, H., Milch 276.
Tobler, E., Textilgut 416.
Todtenhaupt, F., Milch 278.
— Seide 399.
Tollens, B., Pentosen 507.
Topf & Stahl, Grünmalz 321.
Torgue, J. M., Celluloid 561.
Traube, A., Silberbilder 509.
Traube, W., Carboxalkyldialkylbarbitursäuren 103.
Trillat, Käse 278.
Truchon, Desillation 378.
Trummer, J., Wein 313.
Tschaplowitz, F., Kakao 285.
Tschirch, A., Harzöl 553.
— Kopale 553.

Ullmann, F., Aminodiphenylamin 63.
Ulrich, C., Leim 577.
Ulzer, F., Fettsäuren 118.
— Glycerin 118.
Unglaub, O., Glycerin *535.
Universal Milk Powder Comp., Milchpräparate 274.
Unkel, H., Läuterbottich *342.
Urbach, O., Steinfänger 219.
Urban, J., Rübensamen 218.
— Rübenabblatten 218.
— Nährstoffverbrauch 218.
— Diffusion 223.
— Rübenuntersuchung *255.
Utz, Honig 288.
— Zwetschenwein 315.
— Fettuntersuchungen 525.
— Leinölgewicht 551.

Valentiner & Schwarz, Fluorverbindungen 62.
Vandamme, C. H., Trockenvorrichtung 427.
Vanha, J., Gerste 316.
Verein der Spiritusfabrikanten in Deutschland, Essigbereitung 312.
Vereinigte chemische Werke, A.-G., Fettsäuren 531.
Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Cp., Borsäureborneolester 105.
Vereinigte Glanzstoff-Fabriken, A.-G., Fädenherstellung 390. 392.
Vereinigte Kunstseidefabriken, A.-G., Hanfbastherstellung 391.
— Fädenherstellung 392.
— Viscoselösungen 396.
Vibrans, Melassefutter 251.
Vieth, P., Butter 277.
Vieweg, W., Mercerisierung 411.
— Cellulose 506.
Vignon, L., Wolle 386.
— Färbung 481.
Völtz, W., Melasse 251.
Vogelsang, W., Brauerei 338.
Volz, O., Fruchtsäfte 288.
Voswinkel, A., Formaldehyd 116.
Votocek, E., Malachitgrün 160.

Wachendorf, F., Anstrichmittel 545.
Wagner, C. J., Schaumwein 313.
Wahl, R., Gerstenkultur 316.

Wahl, R., Braugerste 316.
Wallach, O., Terpineol 131.
Walton, F., Walzenherstellung 426.
Walty, A., Gewebe-Kochvorrichtung 411.
Wander, K., Schwefelfarben 494.
Warcollier, G., Apfelmost 316.
Warmbold, H., Milch 277.
Watts, F., Muscovadenzucker 270.
Wedekind & Cp., Trichloranthraflavinsäure 66.
— Dichloranthraflavinsäure 68.
— Chloralizarin 178.
Wedemeyer, K., Njave-Butter 518.
Wehrle, O., Filterpressen 367.
Weidemann, C., Penicillinmarten 311.
Weinschenk, A., Häute 568.
— Gerben 569.
Weisberg, M. J., Säfteverkochen 244.
— Reinheitbestimmung 258.
Weisweiler, G., Yoghourt 275.
Welwart, Schellack 553.
Wenck, A., Lufthefefabriken 301.
Wendriner, M., Pech 21.
Wendt, G., Dauerpräparat 282.
— Kakao 284.
Wenglein, O., Gerste 320.
Werteker, F., Vakuumbehälter 418.
Werter, A. v., Melasse 251.
Weyr, F., Saftreinigung 236.
Wheeler, A. S., Lignocellulosen 506.
Whittaker, C. M., Färben 490.
Wichelhaus, H., Mercerisierung 411.
Wichmann, F. G., Probenahme 257.
Wiebold, A., Hefeextrakt 311.
Wild, C. E., Anilinschwarzfärben 445.
Wild, J., Schnellläuterungsverfahren 346.
Wiley, H. W., Salicylate 288.
Wilhelm, P., Hydrosulfitätzen 494.
— Ätzen 495.
Wilkening, A., Leinölersatz 545.
Will, H., Betriebshefe 308.
Will, H., Sproßpilze 308.
Willstätter, R., Anilinschwarz 160.
Wimmer, G., Zuckerrüben 219.
Wimmer, K., Kaffee 286.
Windaus, A., Methylimidazol 106.
Winde, O., Malzdarren 323.
Windisch, K., Diastase 366.
Windisch, W., Gerste 320.
Wirther, R., Thioindigoscharlach R 491.
Wirz & Kathrein, Leder 572.
Wörner, E., Cholsäure 113.
— Eiweißkörper 118.
Wohl, Gärung 304.
Wolff, H., Fleisch 279.
Wolff, J., Stärkeverzuckerung 334.
— Dextrine 334.
— Wollebeizen 432.
Wolff, M., Abietinsäure 553.
Wollheim, H., Torffasern 409.
Wood, Indigo 132.
— Textilstoffe 417.
Wotherspoon, W., Stärke 214.
Wünsch, A., Gerberei 571.
Wuth, B., Bleicherei 488.

Xylander, Häute 568.

Zabel, O., Destillierapparate 367.
Zänker, W., Waschmittel 488.
Zetsche, F., Wein 313.
Zillessen, E. A. F., Färbvorrichtung 418.
Zimmer, C., Bier 340.
Zimmermann, A., Kautschuk 554.
Zimmermann, W., Holz 579.
Zoffmann, A., Margarine 278.
Zscheye, H., Brühverfahren 229. 255.
— Schnitzel 230.
Zühl & Eisemann, Kautschuk 556.
— Celluloid 562.
Zuew, M., Raffinose 233.

Sach-Register.

Acetylcellulose 401.
Acetylcelluloseseide 433.
Acetylentetrachlorid 209.
Acetylentriphenyltriamin 68.
Acetylisatin 59.
Acetyl-Narkotin 109.
Acetyltriaminobenzol 44.
Acidylmonoaminoarylphenylaminsulfosäure 146.
Äthanolamine, aromatische 94.
Ätherexplosionen 7.
Äthylbarbitursäure 87.
Äthylbenzylanilinsulfosäure 146.
Äthylenderivate 515.
Äthylmalonsäurechlorid 87.
Agavenbranntwein 378.
Alacet 289.
Aldehydedarstellung 10. 61. 127.
Aldehydeverbindungen 8.
Algolblau 471.
Alizarinastrol 474.
Alizaringelb, Druck 478.
Alizarinherstellung 161.
Alkalicyanide, ätzalkalifreie 18.
Alkalicyanidedarstellung 17.
Alkalien, cyansaure, Zersetzung 19.
Alkalisuperoxydbleiche 429.
Alkoholgetränke 582.
Alkoxyglykoledarstellung 15.
Alkylacylverbindungen 35.
Alkyläther der aromat. Reihe 79.
Alkylesterdarstellung 85.
Alkyliminopyrimidine 101.
Alkyloxyacetylverbindungen 80.
Aluminiumacetat 209.
Ameisensäure zu Konserven 289.
— konzentrierte 11.
Amidoschwarz 479.
Amidoverbindungen 68.
Aminoacetobrenzcatechin 78.
Aminoäther 98.
Aminoäthoxybenzoesäure-Urethan 70.
Aminoalkoholedarstellung 96.
Aminoalkylesterdarstellung 95.
Aminoanthrachinonsulfosäure 175.
Aminobenzoesäurealkaminester 26. 87. 88.
Aminobenzoesäurediäthylaminoäthylester 88.
Aminodiacetyldiaminophenoldarstellung 43.
Aminodimethyläthylcarbinol 97.
Aminodiphenylaminherstellung 68.
Aminodiphenylaminmonosulfosäure 64.
Aminonaphtholedarstellung 65.
Aminonaphtholsulfosäuredarstellung 42.
Aminooxynaphthacenchinon 67.
Aminooxynaphthoylbenzoesäure 67.
Aminophenylarsinsäure-Säureabkömmlinge 112.
Aminophenyloxynaphthimidazoldisulfosäure 29.
Aminoverbindungenextraktion *25.
Aminosimtsäurealkaminester 91.
Ammoniakwasserabscheidung *19.
Anästhesierungsvermögen 88. 90.
Anilinschwarzbildung 489.
Anilinschwarzfärberei 444.
Anstriche 544. 545.
Anthracenfarbstoffe 160. 163. 165. 169. 173.
Anthracenreihe-Chinolinderivate 53.
Anthracensäurefarbstoff 168.
Anthrachinon 62. 161. 170.
Anthrachinonchinolin 53.
Anthrachinondisulfosäure 45.
Anthrachinonreihederivate, stickstoffhaltige 48. 52.
Anthrachryson-Formaldehyd-Kondensationsprodukt 47.
Anthranol 178.
Anthroxansäuredarstellung 60.
Antimonlactatdoppelsalze 15.

Antimonlactat-Natriumlactat 15.
Antimon-Natrium-Calciumlactat 16.
Antipyryldimethylamin 93.
Antipyrylmethylaminoacetamid 94.
Antirheumaticum 76.
Aponarceindarstellung 110.
Appreturmittel 497.
Aralkylchlorpropanole 209.
Arrak 378.
Arylaminonaphtholsulfosäure 168.
Arylsulfosäureester 160.
Arzneimittel 68.
Arzneimittelbuch 581.
Asphaltabscheidung a. Mineralölen 521.
Azobenzoylpiperidoäthanol 88.
Azofarbstoffe 179.
— Ätzen 456.
— a. d. Faser 444.

Backofen 272.
Backpulver 270.
Balata 556.
Ballonhüllen 465.
Batatenbranntwein 378.
Baumwollbleichen 413.
Baumwolle 407.
Baumwollefärben 435. 441.
Baumwollemercerisieren 410.
Baumwollfarbstoffe 33.
Baumwollkultur 580.
Baumwollsamenöl 518.
Beerenwein 315.
Benzaldehyd 62.
Benzinreinigung 497.
Benznaphthanthron 39.
Benzocoeroxoniumsulfat 46.
Benzoesäurealkaminester 89.
Benzolreihe-Monoacetyltriamidobasen 44.
Benzoylalkylaminoalkohole 89.
Benzoylalkylaminomethylpentanolendarstellung 71.
Benzoylaminoacetobrenzcatechinäther 77.
Benzoylaminoacetoveratrol 78.
Bienenwachsuntersuchung 527.
Bienenwachsverseifung 527.
Bieranalysen 354.
Biergärung 350.
Bierherstellung 340.
Bierpasteurisieren 351.
Biersarcinen 353.
Bierstatistik 358.
Bierstickstoff 346.
Bierwürze 338.
Blankit 236.
Bleichen m. Alkalisuperoxyd 429.
Bleichereiapparate 411.
Bluteiweiß 279.
Borneoldarstellung 121.
Borneotalg 519.
Borsäureborneolester 105.
Branntwein 366.
Branntweinuntersuchung 378.
Brauereihefe 309.
Brauerei-Jahrbuch 581.
Brauereiwasser 335.
Braugerste 316.
Brenzcatechinmonomethyläther 79.
Bromamylnitrobenzoylester 103.
Bromamylsalicylsäureester 103.
Brombeerkernöl 518.
Brombehensäure 82.
Bromguajacylpropyläther 99.
Bromisovalerianylharnstoff 110.
Brompropylbenzoylester 102.
Bromstearinsäure 82.
Brot 270.
Brotuntersuchung 273.
Brühverfahren 224.
Büchsenfleisch 279.
Buntpapier 502.
Butter 275.
Butteruntersuchung 276.

Calcium, jodstearinsaures 81.
Campherdarstellung 124.
Campherersatzmittel 35.
Camphersäurealkylester 121.
Canariumfett 518.
Cantharidinsäurederivat mit Quecksilber u. Jod 113.
Carbonsäurehalogenalkylester 102.
Carboxalkyldialkylbarbitursäuren 103.
Caseingärung 278.
Caseinseide 399.
Caseinverbindung mit Arsen, Eisen u. Phosphor 111.
Cedernholzöl 131.
Celluloid 35. 561.
Celluloseester 400.
Cellulosexanthogenat 563.
Chinesenbier 353.
Chinochlorimide 64.
Chinone 61.
Chinolinfarbstoffe 153.
Chloralizarin 178.
Chlorhydrine 209.
Chlormethyläthyläther 15.
Chlorzinn 488.
Cholsäure-Wismutsalze 113.
Chromgerberei 567. 570.
Chromleder 571.
— Färben 573.

Chromoxyd a. Wolle 432.
Cocosfett 283.
Cocosfettbeurteilung 527.
Cocosfettnachweis 526.
Cocosfettsäuren 527.
Cocosfettseifen-Aussalzung 526.
Cocosöle-Rohprotein 518.
Coeroxoniumverbindungen 45.
Coerthioniumverbindungen 45.
Copaiva-Balsam 117.
Cumarincarbonsäure 129.
Cyanalkalienausscheidung 19.
Cyankalium 19.
Cyanverbindungen 17.
— aus Schlempe 18.

Dachpappe 553.
Dauernahrung 282.
Delphinblau 207.
Denaturierungsmittel 379.
Destillation, fraktionierte, Kontrollvorrichtung 21.
Destillation, Zeiteinfluß 131.
Dextrin 216.
Diäthylaminoäthanol 90.
Diäthylbarbitursäure 87. 99. 100.
Diäthylmalonäthylestersäureureid 87.
Diäthylmalonyldiurethan 104.
Dialkylbarbitursäuren 73. 102.
— Darstellung 74. 75.
Dialkylbromacetamidedarstellung 12.
Dialkylmalonaminsäureester 72.
Dialkylthiodioxypyrimidine 100.
Diaminoanthrarufin 171. 173.
Dianisidin 24.
Dianthrachinonyl- u. Derivatedarstellung 36.
Diarylnaphthylendiamin 151.
Diazofarbstoffe 198.
Diazogeranin 473.
Diazonaphtholdi- u. trisulfosäuren 57.
Diazonaphtholsulfosäuresalze 38.
Diazooxynaphthalinsulfosäure 55. 56.
Dibromstearinsäure 118.
Dichloranthraflavinsäure 68.
Dierucinvorkommen im Rüböl 518.
Diffuseur 200.
Diffusionsabwässer 220. 229.
Diffusionsverfahren 223.
Dijodstearylglycerinphosphorsäure 118.
Diketostearinsäure 17.
Dimenthyldimethylenäther 105.
Dimethylaminoisopropylalkohol 72.
Dimethyldiäthyldiaminodiphenylmethanmonosulfosäure 29.
Dinitronaphthalin 165.
Diphenylaminherstellung 67.
Dipropylbarbitursäure 100.
Dipropylmalonaminsäureäthylester 73.
Disazofarbstoffe 181.
Druckerei 448.
Druckpapier 506.

Eierkonservieren 282.
Eisencyanverbindungen 17.
Eisenpräparat 114.
Elektrizität:
— Anthrachinon 62.
— Behensäure 16.
— Benzaldehyd 62.
— Benzidin 23.
— Benzidinchlorhydrat 24.
— Chinon 62.
— Dianisidin 24.
— Erucasäure 16.
— Farbstoffe 206.
— Fernphotographie 512.
— Fettsäuren 16.
— Gallocyaninfarbstoffe 206.
— Hydrazobenzol 23. 24.
— Hydrazoverbindungen 24.
— Naphthochinon 62.
— Nitrosobenzol 23.
— Papierbleiche 500.
— Phenanthrenchinon 62.
— Stearinsäure 16.
— Stearinsäureester 16.
— Vanillin 62.
— Zellstoff 498.
Enzyme 335.
Erdölaktivität 528.
Erdölseife 544.
Erucasäurehydrierung 16.
Essigbildner-Aufgußvorrichtung 11.
Essigbildung 312.
Essiggärung 311.
Eugenolester 126.
Eugenolkali 126.
Extraktionsmittel 515.

Färbebottich 416.
Färbemaschinen 425.
Färben von Haaren 574.
Färbereiapparate 411. 416.
Färbereischleudern 426.
Färbereiwasser 486.
Färbetheorie 481.
Farbenchemie 580.
Farbenphotographie 510.
Farblacke 207. 548.
Farbstoffe 131.
— schwefelhaltige 135.
— Untersuchung 498.

Faserstoffe 385.
— Untersuchung 411.
Fencholensäure 131.
Fernphotographie 512.
Ferrocyanverbindungen, lösliche 18.
Fettabscheider *517.
Fettanalyse 526.
Fettebestandteile, unverseifbare 525.
Fetteextraktion 514.
Fette-Molekularbestimmung 526.
Fettmischungenherstellung 519.
Fettrohstoffebleichen 544.
Fettsäureamidedarstellung *534.
Fettsäureesterspaltung 531.
Fettsäuren 531.
— feste 534.
— gesättigte 16.
— Bestimmung in Seife 544.
Fettsäurendiglyceride-Phosphorsäureester 118.
Fettstoffe-Emulsionen 520.
Fettuntersuchung 284. 525. 529.
Fettverseifung mit Ricinussamen 532.
Fettverseifungsverfahren 544.
Firnis 544.
Fischfutter 297.
Fischlebertranuntersuchung 527.
Flammpunktbestimmung 527.
Fleischextrakt 281.
Fleischkonservieren 279.
Fluorverbindungen, aromatische 62.
Formaldehyd, gasförmig 8.
— Herstellung 8.
— u. Holzteer - Kondensationsprodukt 73.
— Jodwismut - Eiweißverbindungen 116.
— und Milchzuckerverbindung 117.
— Reaktionen 7.
— Sulfoxylate 11.
— Sulfoxylsäurederivate 9.
— Tannin und Monohydroxylverbindungen 117.
Fruchtsäfte 288.
Fructol 289.
Fuselölbildung 306.
Futtermittel 297.

Gärbottich 301.
Gärtheorie 305.
Gärung 300.
Gärungsessig 311.
Gärung von Teig 272.
Gärverlauf 304.
Gallensäure- und Eweißkörperverbindungen 118.
Gallocyaninfarbstoffe 153. 159. 204. 206.
Gallussäuremethyläther 205.
Garntrocknen 427.
Gasreinigungsmassen 17.
Gelatine 576.
Gerberei 564. 570.
Gerbereitheorie 567.
Gerbertrommel 571.
Gerbmittel 564.
Gerbmitteluntersuchung 566.
Gerbstoffe mit Harnstoff und Formaldehyd-Kondensationsprodukt 116.
Gerste 316.
Gerstebeurteilung 318.
Gewebeentsäuern 430.
Glanzstoff 392.
Glasersatz 564.
Glycerin 531.
Glycerinbuch 581.
Glycerindestillieren *535.
Glycerin-Diacylate 118.
Glycerinverdampfer *537.
Glykokollabscheidung 118.
Graphitmischung 523.
Grasgummi 561.
Guajacolsulfosäuregemische-Zerlegung 71.
Guajocol-Vanillin 129.
Gummiersatz 560.
Guttapercha 555. 560.

Haarefärberei 574.
Häutedesinfizieren 568.
Häuteentkalken 568.
Häutegerberei 568.
Halbwolldruck 496.
Handelsformaldehyd 7.
Handelsfuttermittel 299.
Handschuhfärben 574.
Hanf 408.
Harze 544. 551.
Harzessenz-Farbenreaktionen 131.
Harzindustrie 580.
Harzseife-Herstellungsvorrichtung 539
Hefe 300.
Heliotropin 128.
Hexamethylentetramin - Borsäuresalze 69.
Himbeerkernöl 518.
Himbeersaft 289.
Holzdestillation 5.
Holzfärben 579.
Holzkonservierung 578.
Holzschliff 499.
Holzteerprodukt, trocken, fast geruchlos 73.

Holzverkohlung 5.
Honig 288.
Hopfen 335.
Hydrazobenzoldarstellung 23. 24.
Hydrazokörper 24.
Hydrosulfit, Ätze 494.
— Bleicherei 488.
— Druckerei 452.
— für Zucker 236. 239.
Hydroxylverbindungen 68.
— freie aromatische 25.

Illipefett 519.
Iminobisdimethyläthylcarbinol 97.
Imprägnieren 466.
Indanthrenfärberei 443. 490.
Indigo 38. 131.
Indigoausbeute 132.
Indigofärberei 437.
Indigohandel 132.
Indigoküpen 493.
Indigountersuchung 132.
Indophenolreihe-Leukokörper 28.
Indoxyldarstellung 37. 131.
Indoxylderivatedarstellung 132.
Industrie Deutschlands 580.
Isatindarstellung 59. 66.
Isatinfarbstoffe 177.
Isobornylacetat 123.
Isoeugenoldarstellung 126.
Isoliermasse 564.
Isosafrol 127.

Jahrbuch für Brauerei 581.
Jodbehensäure 81.
Jodpräparatedarstellung 81.
Jodquecksilber-Eiweißpräparat 112.
Jodstearinsäureäthylester 85.
Jute 407.

Käse 278.
Kaffee 285. 287.
Kakao 284. 285.
Kaliseife 539.
Kalkseifeumsetzung 539.
Kammgarne 497.
Karitébutter 519.
Kartoffel 212.
Kartoffelstärke 212. 214.
Kartoffeluntersuchung 214.
Katigenfarbstofffärberei 489.
Katigenschwarz 471.
Kautschukabfälle 556.
Kautschukfaktisse 560.
Kautschukgewinnung 554.
Kautschukharz 559.
Kautschuknitrosite 558.
Kautschukuntersuchung 559.
Kautschukvulkanisieren 555. 557.
Keratinmassen 563.
Kernseifen 581.
Kienöl, finnländisches 130.
Kienölreinigung 119. 120.
Kindernährmittel 282.
Knochenleim 576.
Kognak 373.
Kohle, Entfärben 211.
Kohlenwasserstoffe-Emulsionen 521.
Kolanußenzym, fettspaltendes 583.
Kollodiumseide 405.
Kolophonium 553.
Kondensations-Dampfmaschinen-Schmiermittel 524.
Konserven 287.
Konservierungsmittel 289.
Kopal 553.
Kotarninphthalat 108.
Kubessaverfahren 343.
Küpenfarbstoffe 135.
— Ätzreserven 453.
— a. Anthracen 167.
— blaue 136.
— a. Salicyl 156.
— schwefelhaltige 137.
Kunstbutter 277.
Kunstseide 405.

Lackfarben 549.
Lack, japanischer 551.
Läuterbottich 342.
Lecithin haltbarmachen 119.
Lederfärbemittel 573.
Lederfärben 572.
Leim 576.
Leimfabrikation 582.
Leimuntersuchung 577.
Leinölersatz 545.
Linoleum 467. 497.
Lösungsmittel-Wiedergewinnung 514.

Maischbottich 340.
Maischefilter 344.
Maischen 366.
Maismalz 366.
Maizena 298.
Malachitgrün 160.
Malonestersäurechlorid 86.
Malonsäure 17.
Malz 320.
Malzalbumosen 331.
Malzbeurteilung 324.
Malzdarre 321.
Malzuntersuchung 327.
Margarine 278.

Marmelade 217. 288.
Mastix 553.
Maumenésche Probe 526.
Mehl 270.
Mehlteiggärung 272.
Melasse 250.
Melassenentzuckerung 251.
Melassefutter 251.
Mercaptanderivate 49.
Metalloxyde, kolloidale 113.
Methyläthotolusafranon 154.
Methylanthrachinon 433.
Methylanthrachinondiazosulfat 37.
Methylbenzylanilinsulfosäure 144.
Methyl- und Dimethylaminodioxypyrimidin 103.
Methylencitronensäuredarstellung 14.
Methylencitronensäuredihalogeniden 83.
Methylencitryloxytoluylsäure 77.
Methylencitrylsalicylsäure 76.
Methylimidazol 106.
Milch 273.
Milchaufbewahren 275.
Milcheiweiß 273.
Milchuntersuchung 276.
Militärtuch 491.
Mineralölprodukte, verharzte 525.
Mineralölrückstände 521.
Monoäthylaminobenzoesäurediäthylaminoäthylester 88.
Monoäthylisorosindulinchlorid 155.
Monoäthyltrioxypyrimidin 87.
Monoazofarbstoffe 180. 187. 192. 196. 203.
Monobromfettsäuren 82. 84.
Monochlorhydrin 208.
Monojodbehensäuredarstellung 82.
Monojodfettsäuren, hochmolekulare 83. 85.
Monojodstearinsäure 84.
Monomethylaminobenzoesäurediäthylaminoäthylester 88.
Monomethylaminobenzoesäurepiperidoäthylester 88.
Morphine, acetylierte, Sulfosäuren 138.
Muscovadenzucker 270.
Mykologie 581.
Myrtenöl 131.

Nährwert 286.
Naphthalinfarbstoffe 160.
Naphthanthrachinonreihe - Benzanthronderivate 39.
Naphthochinon 62.
Naphtholazofarbstoffe, Färberei 458.
Naphtholmonosulfosäurensalze 69.
Naphthylaminbordeaux 461.
Naphthylamingranat 495.
Narcein- u. Homonarceinderivate 109.
Narkotinsulfosäure 108.
Natronseife 539.
Nitroaminophenolsulfosäure 53.
Nitrobenzaldehyddarstellung 22.
Nitrochrysazindimethyläther 55.
Nitrodiphenylamindarstellung 66.
Nitrosoacetaminodiphenylamin 152.
Nitrosobenzolherstellung 23.
Nitrosodimethylharnstoff 80.
Nitrotoluol-Quecksilberverbindung 114
Nitrozimtsäurediäthylaminoäthanolesterchlorhydrat 91.
Njave-Butter 518.
Nucleinsäuren-Silberverbindungen 85.

Öle, ätherische 119.
— Bleichen mit Walkerde 518.
— Jodzahlen 526.
— kochen, trocknende 544.
— spez. Wärme 526.
— Untersuchungsvorschriften 529.
— Verseifung mit Ricinussamen 532.
Ökologie 582.
Ölfarbe 545.
Ölsäure 534.
Oleinsäureäthylester 16.
Organpräparate 119.
Orleansverfahren zur Essigherstellung 12.
Osmosewasser 259.
Oxäthylpiperidinester 87.
Oxalsäuredarstellung 14.
Oxazinfarbstoffe 179.
Oxyazofarbstoffe 189. 191.
Oxybenzanthronedarstellung 41.
Oxychinolinphosphat 97.
Oxychinolinsalze, neutrale 97.
Oxychinolinsulfosäure 98.
Oxymonoazofarbstoffe 183. 187. 193. 197. 200.
Oxynaphthimidazolsulfosäurederivate 30.
Oxythionaphthencarbonsäure 61.
Oxythionaphthendarstellung 60.

Papier 498.
Papierbeschweren 503.
Papierfärben 501.
Papierstoffgarn 410.
Papieruntersuchung 505. 506.
Parabraun 475.
Paraminbraunfärberei 443.
Paranilinrot 487. 496.

Pasteurisieren 351.
Pechherstellung aus Teer 21. 22.
Pelzfärberei 576.
Pentosen 507.
Pepsin 280.
Peptisation 116.
Perchloräthylen 515.
Pergamentpapier 505.
Permutite 233.
Peroxydase in Rüben 280.
Pferdefleisch 281.
Phenanthrenchinon 62.
Phenazine, hydroxylierte 49.
Phenol in Wasser löslichmachen 68.
Phenylchlorpropanol 209.
Phenyldimethyldimethylaminopyrazolon 54.
Phenyldimethylsulfaminopyrazolon 104.
Phenylnaphthimidazol-Aminooxyderivate 32.
Phenylthioglykolcarbonsäure 56.
Phosphoreisenpräparat 116.
Photographie 507. 511.
Pinenchlorhydrat-Camphendarstellung 122. 124.
— Magnesiumverbindung 121.
Pinenhydrochlorid 122.
— Fettsäureisobornylester 122.
Piperidoguajacylpropyläther 99.
Piperidophenylpropyläther 98.
Piperonal 128.
Polyazofarbstoffe 183.
Pontianak 519.
Potasche a. Wolle 386.
Präparatdarstellung, jodhaltiges 104.
Protocatechualdehydcarbonat 127.
Protocatechualdehydcyanhydrin 95.
Protocatechualdehyd-Kohlensäureester 127.
Pseudojonon-Riechstoffe 128.
Pyrimidinderivate 99.
Pyrimidinderivatedarstellung 100.
Pyrogalloldialkyläther-Carbaminsäureester 105.

Quecksilberoxydul 115.
Quecksilberpräparat 112.
Quecksilbersalzlösungen 115.

Raffinose 230. 233.
— Nachweis 259.
Rahm 276.
Ramie 407.
Ricinussamen-Protoplasma 532.
Riechstoffe 119.
Rohölegewinnung 131.
Rohrzucker 268.
Rohzucker 249.
Rübenbau 218.
Rübendüngung 219.
Rübenkrankheiten 218.
Rübensäfte 222.
— dunkle 229.
Rübenschnitzel 230.
Rübenuntersuchung 255.
Rübenwäsche 219.
Rübölverfälschung 527.

Sabinen 131.
Säuren, harzsäureartige 17.
Säurenitrileherstellung 40.
Safraninfarbstoffe 144. 146. 147. 155.
Safraninonen 154.
Saftgewinnung 223.
Saftreinigung 231. 236.
— mit Hydrosulfit 236. 239.
— mit Silikaten 233.
Saftverdampfen 244.
Salicylsäure-Alkaminesterdarstellung 90.
Salicylsäurediäthylaminoäthanolester 91.
Salicylsäure-Glycerindichlorhydrinen-Kondensationsprodukt 107.
Salicylsäureglycerinester 106.
Salicylsäureherstellung 68.
Salicylsäure und Konserven 288.
Salicylsäureoxyäthylpiperidylester 91.
Salicylthioessigsäure 156.
Sandelholzöl 131.
Santalolester 125.
Santelölprodukt 126.
Santelöl-Säureester 125.
Saravak 519.
Saturation 231.
Scheideschlamm 233.
Schellack 553.
Schiffsanstrich 545.
Schilddrüsenbläschengewinnung 119.
Schilffasern 408.
Schlempe 372.
Schleuder für Zucker 247.
Schmiermittel 523. 524.
Schmieröle, benzinlösliche 522.
Schmierölprüfung, technische 527.
Schokolade 284.
Schwefelblau 493.
Schwefelfarbstoffe 28. 133.
— blaue 133.
— Druckerei 460. 476. 494.
— Färberei 441.
Schwefelgelb 468.
Schwefelschwarz 486.

Schweineschmalz 284.
Seide 387.
— Beschweren 388.
— Färberei 485.
— künstliche 390. 399. 405. 433.
— — Buch 582.
Seife 531.
— gegen Bleivergiftung 540.
Seifenabfalllaugenverdampfen *537.
Seifenanalyse 544.
Seifenbildung 540.
Seifen, desinfizierende 539.
Seifenindustrie 580.
Seifenkonstitution 540.
Sesamölreaktion 525.
Siak-Talg 519.
Soja 356.
Spinnenseide 387.
Spiritus 366.
Spiritusdestillieren 367.
Spiritus-Jahrbuch 581.
Spirituslampen 379.
Spiritusstatistik 382.
Spulenfärben 422.
Stärkebestimmung in Seife 544.
Stärkeeigenschaft 216.
Stärkeherstellung 212.
Stärkequellen 213.
Stärkesirup 217.
Stärkeverzuckerung 334.
Stärkezucker 217.
Stearinsäureäthylester 16.
Stearinsäureester 16.
Steffens Brühverfahren 224.
Steindruckfarbe 546.
Steinkohlenöle-Octane 67.
Steinkohlenteerdestillate - Flüssighaltung 68.
Steinkohlenteeröle 68.
Strohstoff 500.
Sulfinfärberei 442.
Sulfinfarbstoffe 137. 142.
Sulfitablauge 503.
Sulfitzellstoff 498.
Sulfoessigsäuredarstellung 12.

Tangsäure 577.
Teerdämpfeausscheiden *6.
Teerfarben-Anstrich 547.
Teerseifeherstellung 540.
Tengkawangfett 519.
Teresantalsäure 131.
Terpene 131.
Terpentinölgewinnung 131.
Terpinen 131.
Terpineol 131.
Tertiärbutyltoluol 27.
Tertiärbutylxylol 27.
Tetraalkyldiaminodibenzyltetraoxyanthrachinone 47.
Tetraalkyldiaminodiphenylmethanmonosulfosäuren 29.
Tetrachlorkohlenstoffextraktion 516.
Tetranitromethanherstellung 34.
Thebainderivate 107.
Thiazine 143.
Thioglykolsäuredarstellung 18.
Thioharnstoffdoppelverbindungen mit Silbersalzen 86.
Thioindigorot 58. 595.
Thioindigoscharlach 480. 491.
Thionaphthenderivate 57.
Thiophthalsäure 143.
Thiosalicylsäuredarstellung 43.
Toluolsulfochloridreduktion 68.
Toluolsulfohomosalicylaldehyd 143.
Torffasern 409.
Torfspiritus 378.
Traubenwein 313.
Trichloräthylen 515.
Trichloranthraflavinsäure 66.
Trioxypyrimidindarstellung 86.
Triphenylmethanfarbstoffe 143. 149. 160.
Tuberkuloseserum 119.
Türkischrot 487.

Umbellulon 131.
Untersuchungsmethoden-Vereinheitlichung 528.

Valentasche Reaktion 527.
Vanillin 62. 127.
Verbindungen, aromatische 19.
Verdampfung 240. 244.
Verseifungszahlbestimmung 525.
Verseifungstheorie 544.
Viscose 396.

Wachholderöle 131.
Waschmaschinen 412.
Wasser für Brauerei 335.
— für Färberei 486.
— für Kautschuk 555.
— für Papier 504.
— Zuckerfabriken 220. 252.
Wasserfarbe 546.
Wasserglasbestimmung in Seife 544.
Wein 312.
Weindestillation 373. 378.
Weinessig 312.
Weinstatistik 314.
Weinuntersuchung 313.
Weizenstärke 213.

Werderol 289.
Wohlgerüche, künstliche 128.
Wolldruck 469.
Wollebeizen 432.
Wollechlorieren 386.
Wollefärben 434.
Wollfarbstoffe, gelbe 134.
Wollproduktion 385.
Wollschmelzöle 387.
Würzehefe 349.

Yoghourt 275.

Zähigkeitsmesser 528.
Zellstoffbleiche 500.
Zellstoffherstellung 498.
Zellstoffkocher 498.
Zentrifugenraffination 248.
Zeugdruck 447. 450. 457.
Zinnchlorür 525.
Zuckerbestimmung 255.
Zuckerfabrikabwasser 251.
Zuckerfüllmassen 246.
Zuckerindustrie 580.
Zuckerraffinieren 248.
Zuckerrohr 269.
Zuckerrübe 218.
Zuckerstatistik 259. 268.
Zuckerverdampfapparat 240.
Zuckerwürfel 247.
Zwetschenwein 315.
Zymase 310.

Verzeichnis der Deutschen Reichspatente.

D. R. P.	Seite	D. R. P.	Seite	D. R. P.	Seite
170 332	68	178 770	576	179 893	433
170 932	21	178 805	571	179 909	272
171 380	22	178 821	272	179 915	300
172 103	274	178 827	563	179 938	412
173 428	578	178 897	284	179 948	126
175 347	388	178 944	561	179 987	301
175 384	21	178 951	273	180 011	63
175 393	270	178 965	577	180 016	168
175 421	386	178 973	339	180 062	503
176 347	310	179 012	251	180 069	457
176 362	466	179 039	219	180 087	84
176 470	577	179 040	230	180 089	207
176 620	55	179 069	282	180 118	17
176 693	509	179 185	274	180 119	99
176 931	216	179 186	276	180 120	104
176 957	524	179 229	388	180 126	562
177 064	561	179 261	273	180 140	427
177 203	351	179 275	285	180 147	186
177 520	386	179 378	510	180 148	545
177 615	15	179 490	507	180 150	556
177 625	576	179 498	388	180 156	503
177 701	321	179 543	219	180 157	36
177 778	562	179 556	556	180 162	137
177 881	276	179 577	572	180 168	498
177 882	278	179 587	351	180 203	35
177 918	427	179 610	571	180 204	35
177 957	396	179 635	222	180 207	119
178 016	572	179 646	116	180 208	562
178 094	341	179 657	274	180 269	503
178 133	562	179 658	273	180 270	503
178 185	514	179 672	540	180 288	289
178 234	427	179 692	508	180 291	87
178 293	271	179 737	322	180 292	88
178 343	282	179 743	510	180 301	179
178 398	426	179 767	555	180 338	349
178 410	400	179 822	275	180 385	212
178 477	338	179 833	563	180 394	132
178 484	539	179 837	447	180 395	108
178 535	271	179 847	312	180 396	408
178 621	56	179 861	219	180 397	409
178 644	564	179 864	429	180 424	103
178 645	564	179 881	574	180 481	189

D. R. P.	Seite
180 489	465
180 499	120
180 501	570
180 529	8
180 556	556
180 557	282
180 594	301
180 595	574
180 620	231
180 621	467
180 622	81
180 650	508
180 651	509
180 665	247
180 666	404
180 667	404
180 668	208
180 669	74
180 719	128
180 726	350
180 727	458
180 729	113
180 730	113
180 739	571
180 768	504
180 769	220
180 778	321
180 830	213
180 831	501
180 832	11
180 847	498
180 864	116
180 875	12
180 924	351
180 925	19
180 926	17
180 947	508
180 948	508
180 958	553
180 971	388
180 976	412
180 993	350
181 051	276
181 055	425
181 075	283
181 116	24
181 124	193
181 125	140
181 167	321
181 168	321
181 169	418
181 170	418
181 171	424
181 172	418
181 174	445
181 175	95
181 176	39
181 177	379
181 178	30
181 179	64
181 192	545
181 193	545
181 240	421
181 287	71
181 288	68
181 289	468
181 324	69
181 326	200
181 327	140
181 332	312
181 333	65
181 391	243
181 400	514
181 401	514
181 403	572
181 466	410
181 508	18
181 509	8
181 510	107
181 568	507
181 581	338
181 593	105
181 658	56
181 659	66
181 673	540
181 677	579
181 714	202
181 721	462
181 722	45
181 723	40
181 727	568
181 782	181
181 783	190
181 784	392
181 879	173
181 884	339
181 906	564
181 918	273
181 919	511
181 927	410
181 928	411
181 929	168
181 946	556
181 965	279
181 986	431
181 987	133
181 988	322
181 999	571
182 043	446
182 044	122
182 045	72
182 055	512
182 085	572
182 148	341
182 149	352
182 150	351
182 217	114
182 218	115
182 260	177
182 261	177
182 276	282
182 300	124
182 350	212
182 363	289
182 408	578
182 441	443
182 454	203
182 556	421
182 558	214
182 559	103
182 568	342
182 623	340
182 624	367
182 625	424
182 627	125
182 670	508
182 747	284
182 748	284
182 762	100
182 773	463
182 774	19
182 776	11
182 783	159
182 811	231
182 827	577
182 852	201
182 853	196
182 860	352
182 861	352
182 905	321
182 928	508
182 943	121
183 004	579
183 022	14
183 117	155
183 137	250
183 139	379
183 153	394
183 185	117
183 191	271
183 211	119
183 233	279
183 317	399
183 319	274
183 328	17
183 331	200
183 332	173
183 361	209

D.R.P.	Seite	D.R.P.	Seite	D.R.P.	Seite
183 395	175	184 426	417	185 221	163
183 396	572	184 445	135	185 222	164
183 415	503	184 449	569	185 223	163
183 448	301	184 465	499	185 240	563
183 552	553	184 477	57	185 241	563
183 553	435	184 482	282	185 277	434
183 557	394	184 492	468	185 283	367
183 563	350	184 495	37	185 292	576
183 588	106	184 496	57	185 294	393
183 589	109	184 497	25	185 323	412
183 596	546	184 510	391	185 344	503
183 623	396	184 563	414	185 348	507
183 626	445	184 601	28	185 374	209
183 628	75	184 635	123	185 422	322
183 629	67	184 639	276	185 423	367
183 668	453	184 643	289	185 531	579
183 689	277	184 644	250	185 535	418
183 696	416	184 651	28	185 546	173
183 697	421	184 661	151	185 547	143
183 712	119	184 679	507	185 548	169
183 713	119	184 689	193	185 598	77
183 793	29	184 693	59	185 599	115
183 795	578	184 694	59	185 600	112
183 801	342	184 736	407	185 601	108
183 802	352	184 756	468	186 651	247
183 834	270	184 764	342	185 654	230
183 842	271	184 767	448	185 655	231
183 843	44	184 768	47	185 663	66
183 855	128	184 773	571	185 688	442
183 857	102	184 801	243	185 689	10
183 856	8	184 807	47	185 690	522
183 901	351	184 808	48	185 702	424
183 922	572	184 822	276	185 703	418
183 966	220	184 850	93	185 739	351
183 985	339	184 905	166	185 749	546
184 037	468	184 915	563	185 786	277
184 114	342	184 956	462	185 800	76
184 145	401	184 968	98	185 808	562
184 150	195	184 991	499	185 829	241
184 182	282	185 033	557	185 831	249
184 200	460	185 041	574	185 836	502
184 201	202	185 042	122	185 837	403
184 202	15	185 050	570	185 846	465
184 206	502	185 083	322	185 862	576
184 214	271	185 084	322	185 888	511
184 215	271	185 087	411	185 927	342
184 229	34	185 088	422	185 932	10
184 230	27	185 133	410	185 933	123
184 249	297	185 139	195	185 962	110
184 269	73	185 149	422	185 963	101
184 300	278	185 151	403	185 980	273
184 347	279	185 182	468	185 985	240
184 381	448	185 183	12	185 986	152
184 382	107	185 190	561	185 987	519
184 391	169	185 193	464	186 004	427
184 425	417	185 197	114	186 005	62

D. R. P.	Seite
186 049	426
186 050	460
186 074	240
186 075	468
186 111	106
186 153	509
186 163	301
186 201	220
186 214	82
186 257	207
186 263	73
186 272	545
186 287	270
186 289	466
186 387	391
186 388	563
186 442	450
186 443	450
186 456	101
186 465	136
186 485	503
186 524	270
186 526	161
186 530	578
186 541	545
186 553	248
186 596	165
186 597	144
186 598	146
186 636	162
186 637	163
186 639	556
186 655	191
186 659	83
186 689	502
186 692	432
186 729	412
186 739	12
186 766	390
186 769	248
186 858	11
186 860	142
186 876	21
186 881	22
186 882	45
186 883	29
186 884	109
186 885	73
186 913	499
186 914	499
186 915	499
186 933	444
186 952	561
186 968	351
186 979	455
186 980	116
186 988	192
186 989	149
186 990	135
186 997	564
187 026	351
187 027	466
187 028	467
187 062	500
187 090	400
187 124	424
187 125	413
187 126	416
187 127	428
187 128	421
187 131	412
187 132	412
187 133	412
187 138	110
187 149	192
187 150	183
187 195	284
187 198	504
187 209	89
187 211	546
187 216	570
187 250	272
187 254	125
187 261	577
187 263	394
187 289	509
187 313	195
187 318	272
187 321	412
187 322	575
187 369	398
187 376	312
187 402	408
187 449	82
187 479	564
187 489	412
187 490	412
187 491	468
187 495	41
187 572	507
187 586	156
187 590	212
187 593	91
187 605	561
187 679	427
187 680	466
187 681	576
187 684	123
187 685	68
187 696	392
187 697	115
187 782	272
187 787	402
187 788	16
187 809	276
187 810	276
187 823	139
187 828	509
187 832	412
187 844	551
187 868	49
187 869	98
187 870	67
187 874	183
187 888	279
187 912	165
187 943	97
187 947	397
187 956	412
187 990	75
187 999	322
188 005	118
188 045	272
188 047	271
188 054	108
188 055	109
188 077	498
188 108	412
188 113	390
188 149	557
188 163	509
188 164	509
188 183	321
188 184	350
188 189	52
188 318	117
188 329	546
188 330	577
188 334	572
188 340	563
188 378	53
188 429	531
188 431	511
188 434	85
188 435	85
188 436	37
188 467	279
188 505	42
188 506	71
188 511	532
188 542	404
188 546	564
188 568	419
188 571	90
188 574	556
188 595	464
188 596	48
188 597	48